

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET MINÉRALE

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES

Professeur Denys Monnier

Professeur Bernard Susz

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU DOSAGE DE SUBMICROTRACES
DE BORE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE
ET DE SA SÉPARATION
PAR DISTILLATION ISOTHERMIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Jean-Claude LANDRY

des Ponts-de-Martel et des Verrières (Neuchâtel)

THÈSE No 1539

GENÈVE

IMPRIMERIE DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545925_0038

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE ET MINÉRALE

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES

Professeur Denys Monnier

Professeur Bernard Susz

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU DOSAGE DE SUBMICROTRACES
DE BORE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE
ET DE SA SÉPARATION
PAR DISTILLATION ISOTHERMIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Jean-Claude LANDRY

des Ponts-de-Martel et des Verrières (Neuchâtel)

THÈSE No 1539

GENÈVE

IMPRIMERIE DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE

1970

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur D. MONNIER, directeur de thèse, et d'une commission composée du professeur B. SUSZ et de M. A. BUCHS, professeur assistant, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 30 septembre 1970

Le Doyen,
Marc VUAGNAT

Thèse 1539

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de chimie analytique et minérale ainsi qu'au laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Genève.

J'exprime au professeur Denys Monnier ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail et pour la patience qu'il a eue jusqu'à l'aboutissement des expériences.

Je tiens aussi à remercier le professeur Bernard Susz pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les enrichissantes discussions scientifiques que nous avons eues lors de la correction des manuscrits.

Je remercie aussi le professeur Armand Büchs auquel je dois maintes connaissances en spectrométrie de masse et qui par ses conseils a engagé mon travail dans de bonnes voies.

Ma reconnaissance va aussi à tous ceux qui dans un anonymat digne des artisans du Moyen-Age ont contribué à l'achèvement de cette thèse.

Le Fonds national suisse de la recherche scientifique et l'Etat de Genève ont apporté leur appui matériel à ce travail.

Nous les en remercions.

INTRODUCTION

Le début de ce travail avait pour but de vérifier les résultats impressionnants obtenus lors de dosages fluorimétriques de submicrotraces de bore par la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-chloro-benzophénone (HMCB). (1, 2, 3) Aucune autre méthode ne permet de critiquer ces articles. Par spectrométrie de masse, nous devons mettre au point un procédé permettant d'atteindre une très grande sensibilité de l'ordre de quelques nanogrammes (ng), tout en gardant aux déterminations quantitatives une précision aussi bonne que possible. Nous pensions pouvoir apporter ainsi notre contribution au submicrodosage du bore, intéressant à plus d'un titre dans des domaines aussi divers que la biologie, la géochimie, la métallurgie (semi-conducteurs au silicium, aciers doux et métaux de haute pureté), en physique nucléaire, etc.

Nous ne disposions alors que d'un spectromètre de masse type Atlas-CH4 sur lequel nous pouvions faire de l'analyse quantitative par dilution isotopique. Un peu plus tard, sont apparus plus couramment sur le marché d'autres spectromètres de masse dits à double focalisation grâce auxquels il est possible de faire une analyse quantitative directe des échantillons. Malgré cet avantage, nous nous sommes limités à l'analyse par dilution isotopique qui nous a paru être sinon plus sensible, du moins plus précise et la précision est une condition essentielle puisqu'il s'agit de "tester" la méthode fluorimétrique.

Nous possédions toute une série de données que nous allons brièvement énumérer ici.

1.1 Bibliographie

Plusieurs méthodes d'analyse par spectrométrie de masse de composés du bore ont été proposées. Une catégorie faisait toujours intervenir l'ionisation par impact d'électrons de certains gaz, une autre, l'ionisation thermique (ou thermoionisation) de composés solides.

1.1.1 Méthodes d'ionisation par impact d'électrons

1.1.1.1 Composés halogénés du bore

La préparation et l'analyse du bore sous forme de trifluorure de bore ont été préconisées depuis longtemps par Osberhaus (4), qui examinait les produits de scission de BF_3 et de BCl_3 , obtenus dans un spectromètre de masse à simple focalisation. Les travaux de Palmer, Dance & Aitken (5), Panchenkov & Moissev (6), Bentley (7), Crawford & Pearsen (8),

Porter & Gupta (9), Horton (10, 11, 12), Melton & collaborateurs (13) ont fait suite à ce travail de base. Tous font état des effets de mémoire dus au trifluorure de bore à l'intérieur des spectromètres de masse qu'ils utilisent. Pour purifier un ballon métallique qui a contenu du trifluorure de bore pendant cinq heures, ne faut-il pas pomper pendant 36 heures pour atteindre une pression de 10^{-7} Torr (14) ? On a essayé d'éliminer BF_3 des récipients qui l'ont contenu par des rinçages avec BCl_3 mais sans succès notoire.

Ces considérations peu encourageantes et la conformation du spectromètre de masse que nous avons à disposition nous ont fait renoncer à l'élaboration d'une méthode d'analyse. Il était en effet inconcevable de stocker dans un réservoir, fût-il de 300 ml, des traces renfermant quelque 10 ng de bore sous forme volatile et de les manipuler. On admet généralement qu'il faut à une température de 100 à 200°C une pression d'environ 0,01 à 1 Torr pour pouvoir enregistrer un spectre convenable, ce qui correspondrait à un minimum de 5 à 10 microgrammes de bore.

1.1.1.2 Ester triméthyl borique

L'analyse du bore sous forme d'ester triméthyl borique exige aussi d'assez grandes quantités de gaz. Elle a été préconisée par Ingrahm (15), par Opanszky, Matud & Kiss (16), par Sanz & Iglesias (17) et par Abernathy (18).

1.1.2 Ionisation du bore par thermoionisation

Le bore élémentaire a un potentiel d'ionisation trop élevé pour être émis sous forme élémentaire. La valeur de ce potentiel, 8,28eV d'après Turnbull (55), est supérieure à celle du filament porteur, 7,98eV pour le tungstène, 7,87eV pour le rhénium, 7,88eV pour le tantale (32) qui seraient ionisés avant le bore!

La méthode de thermoionisation du bore sous forme d'ion métaborate de sodium, Na_2BO_2^+ nous a paru la plus intéressante.

Par voie indirecte, on peut faire une estimation du rapport isotopique $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ en chauffant du borax solide sur un filament.

D'après Waldron (19) et Palmer (20), si le chauffage est lent, une bonne émission peut être obtenue sous forme d'ion métaborate. Spitzer & Sites (21) produisent avec 2 µg de borax un courant d'ions de $5 \cdot 10^{-12}\text{A}$ avec une légère décroissance de cinq pour cent en dix minutes.

Kolčín & collaborateurs (23) ont étudié les conditions d'analyse du bore par émission thermique. Ils ne constatent aucun effet de mémoire dans le spectromètre qu'ils utilisent, mais remarquent une grande influence du milieu dans lequel se trouve le bore. Ainsi, la formation de l'ion Na_2BO_2^+ à partir de borax implique une réduction du bore qu'ils ont

mise en évidence avec un milieu réducteur de magnésium métallique et de bore élémentaire. La figure I-1 extraite de leurs travaux montre l'évolution du flux d'ions $^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ en fonction du rapport "masse du réducteur" / "masse de borax". Cette équipe a aussi montré la relation qui existe entre l'intensité de l'émission de l'ion Na_2BO_2^+ et le rapport moléculaire $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. La courbe d'après Kolčín (I-2) donne le courant d'ions Na^+ et d'ions Na_2BO_2^+ en fonction du rapport molaire $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. Elle montre un maximum d'émission de l'ion Na_2BO_2^+ pour un rapport de 2.

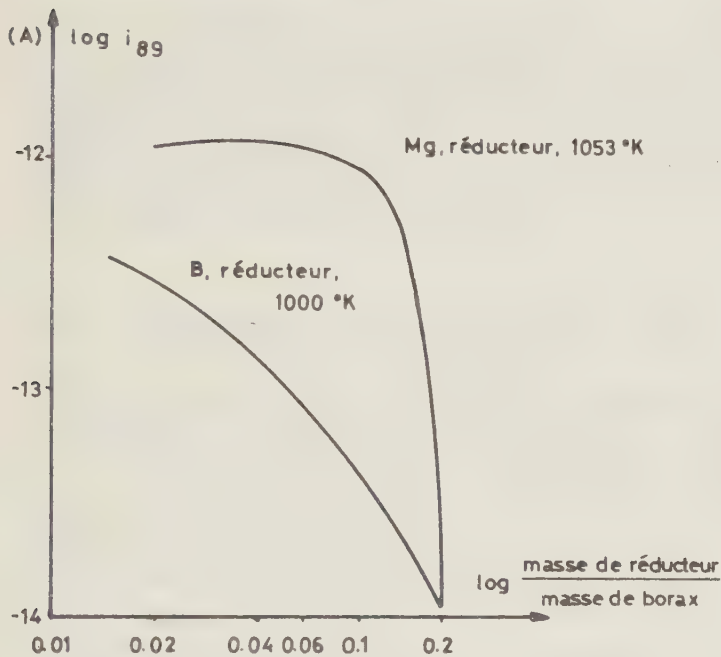


Fig. I-1, d'après Kolčín. Evolution du courant d'ions $^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ en fonction du rapport $\frac{\text{"masse du réducteur"}}{\text{"masse de borax"}}$

Le magnésium et le bore élémentaires peuvent servir de réducteurs.

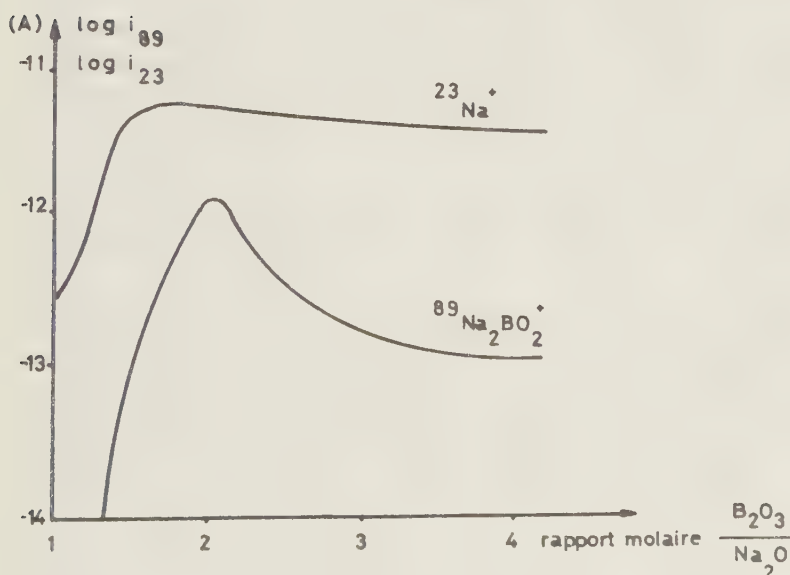


Fig. I-2, d'après Kolčín. Evolution du courant d'ions $^{23}\text{Na}^+$ et $^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ en fonction du rapport molaire $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$.

L'émission maximum de l'ion Na_2BO_2^+ est atteinte pour un rapport stoechiométrique de 2.

Le travail de Perié, Demay & Chemla (24, 25) a servi de point de départ à notre étude. Ces auteurs confirment le travail de Kolčín et montrent que la glycérine peut servir d'agent réducteur dans la formation de l'ion métaborate.

Un mélange équimoléculaire de soude caustique et de glycérine augmente sensiblement l'émission de l'ion métaborate. Le mode opératoire est le suivant : à une solution de 10 mg /ml d'acide borique, on ajoute le même volume d'une solution renfermant 50 mg/ml de soude caustique et 120 mg/ml de glycérine. Une goutte de cette solution est mise sur un filament de nichrome. Un courant d'ions supérieur à 10^{-12} A peut alors être obtenu.

Pour l'analyse de traces de bore, on ajoute 1 ml de solution contenant 0,4 mg d'hydroxyde de sodium et 1 mg de glycérine à 5 ml de méthanol renfermant 1 μ g de bore. Ce liquide est évaporé à sec à 65°C dans une capsule de platine. Le résidu sec est repris par l'eau distillée et placé sur le filament. Ces chercheurs espèrent détecter dans de bonnes conditions 0,2 à 0,3 μ g de bore.

1.2 Dosage du bore avec séparation à la clef

Dans le cadre de l'analyse par dilution isotopique du bore, Memelova, Kukadze & Eishler (26,27), Newton, Sansers & Tyrell (29) proposent un mode de séparation du bore par électrolyse selon une modification du procédé de Morrison & Rupp (28) : ils séparent ainsi le bore du silicium avant de l'analyser par thermoionisation : 1 g d'échantillon et 2,1 g de soude caustique sont fondus. Le mélange obtenu est dissous dans l'eau. On ajoute le traceur sous la forme de borax. On procède alors à une électrolyse avec cathode de mercure et anode de platine jusqu'à ce que le pH tombe à 7-8. La silice se dépose à l'anode. La solution est pipetée, le résidu séché à 110°C. Le borax est repris par de l'eau et la liqueur séparée du précipité de silice par centrifugation. On procède à 4 lavages. Les 4 liqueurs sont additionnées à la solution électrolysée. On évapore le tout à sec et reprend par 1 ou 2 gouttes d'eau placées sur le filament. On procède alors à l'analyse du rapport isotopique $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ par spectrométrie de masse. Selon les auteurs, on doit parvenir avec cette méthode à détecter 10^{-9} g de bore par gramme d'échantillon (ppb).

Quant à Perié et Chemla, ils distillent l'acide borique formé au cours de la mise en solution de leurs échantillons - soit par l'acide phosphorique, soit par un mélange acide phosphorique-acide fluorhydrique - selon la méthode de Bush (38), mais travaillent avec des masses de bore de l'ordre du microgramme ou plus.

LA THERMOIONISATION ET SON APPLICATION AU BORE

2.1 Description du spectromètre de masse ATLAS-CH4

Nous avons utilisé pour notre travail un spectromètre de masse Atlas-CH4 à simple focalisation, équipé d'une source à thermoionisation, modèle TO-4 et d'un multiplicateur d'électrons secondaires. La figure II-1 donne le schéma du spectromètre.

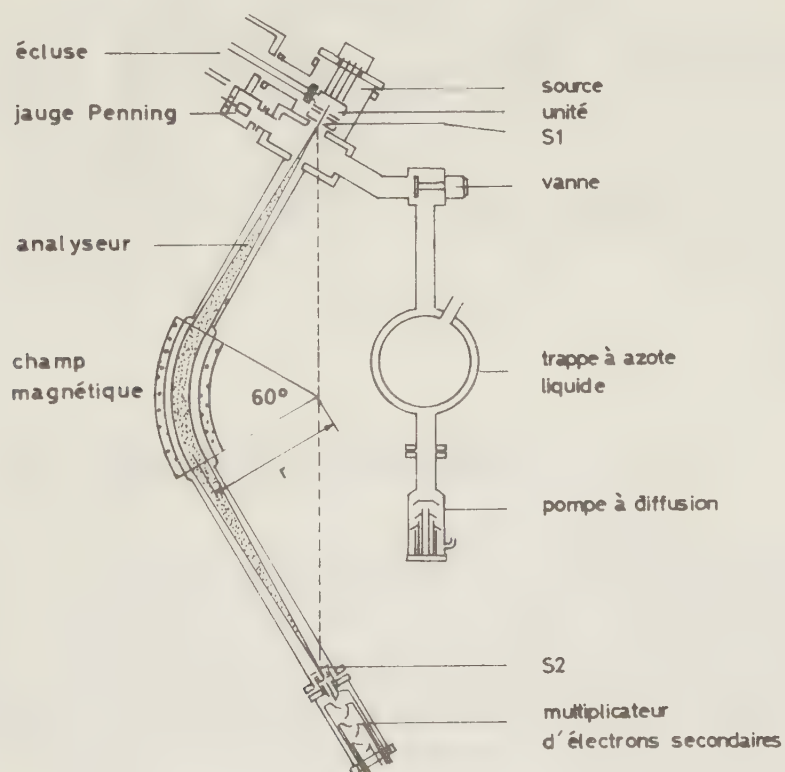


Fig. II-1. Schéma du spectromètre de masse Atlas-CH4 avec un champ magnétique de 60° . S1 et S2 symbolisent la fente de sortie de la source et la fente d'entrée du multiplicateur d'électrons secondaires.

2.1.1 Source

La source à thermoionisation TO4 est constituée par le système de chauffage de deux filaments et par un système de lentilles électrostatiques destinées à extraire les ions de la source. La figure II-2 montre une unité servant à la thermoionisation : c'est la partie mobile qui permet de placer correctement dans la source (et d'en sortir aussi) les filaments servant à la thermoionisation. Les deux premières plaques d'extraction sont déjà fixées sur l'unité.

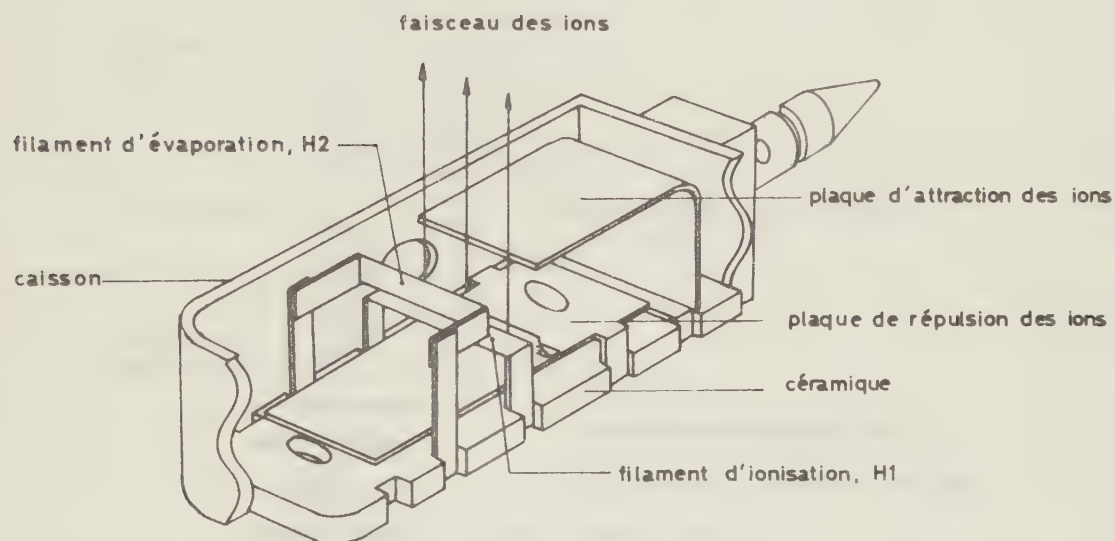


Fig. II-2. Unité de thermoionisation

Il est possible de mettre sur l'unité un ou deux filaments selon que l'on veut faire une thermoionisation avec un seul filament - il y a risque de discrimination - ou faire une thermoionisation avec deux filaments. Le filament d'ionisation sert dans les deux méthodes. C'est le filament qui ionisera les composés qui seront évaporés par lui ou qui seront évaporés par le second filament, appelé filament d'évaporation, toujours très peu chauffé par rapport au premier - on évite ainsi la discrimination de masse. Pour éviter tout contact électrique entre les filaments, les plaques d'extraction des ions et la plaque de répulsion des ions, les différentes parties des unités sont fixées sur un support en céramique. Le caisson est mis au même potentiel que la plaque de répulsion des ions ($-3000V$).

L'unité est introduite dans la source par l'intermédiaire d'une écluse que l'on peut mettre alternativement à la pression atmosphérique et à la pression du tube du spectromètre, inférieure à 10^{-6} Torr.

2.1.2 Le multiplicateur d'électrons secondaires et son pouvoir d'amplification

Le multiplicateur que nous utilisons possède 17 dynodes soumises à des tensions pouvant aller de 1,7 à 2,7 kV. Nous en donnons le schéma à la figure II-3.

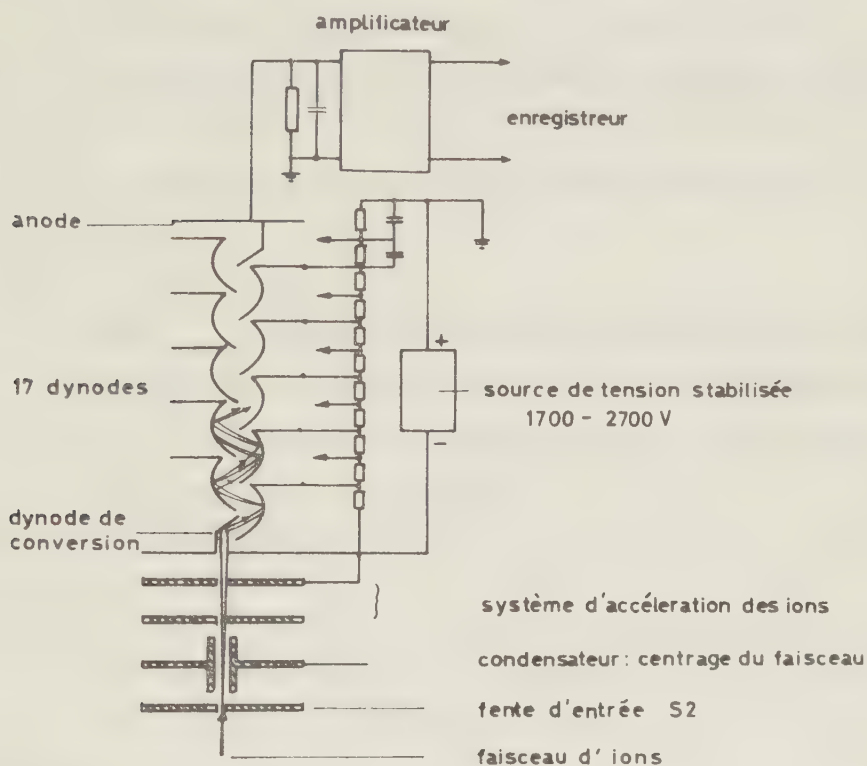


Fig. II-3. Schéma de principe d'un multiplicateur d'électrons secondaires.

La résistance d'entrée du multiplicateur R_{sev} vaut $5 \cdot 10^6$ ohms.

Connaissant la valeur de l'intensité i_m , intensité mesurée (en volts) par l'enregistreur et le pouvoir d'amplification du multiplicateur, il est possible de connaître le courant d'électrons arrivant sur la première dynode du multiplicateur.

On peut déterminer le pouvoir d'amplification d'un multiplicateur d'électrons en comparant l'intensité d'un courant d'ions constant (on utilise généralement l'argon) en utilisant alternativement comme collecteur le multiplicateur d'électrons secondaires et un collecteur simple (dans ce cas, la dynode de conversion des ions en électrons) où la mesure se fait directement.

La résistance d'entrée du collecteur simple est de 10^{11} ohms.

Le pouvoir d'amplification ξ s'exprime par

$$\xi = \frac{I_{\text{sev}}}{I_p} \quad \text{II(1)}$$

où I_{sev} est l'intensité du courant d'électrons détecté par l'anode du multiplicateur,
 I_p , l'intensité du courant d'ions détecté par la dynode de conversion du multiplicateur.

Le système d'amplification et d'enregistrement étant le même pour les deux mesures, il ne jouera aucun rôle dans la détermination de ξ qui est un rapport.

On peut écrire pour l'anode du multiplicateur d'électrons:

$$U_{\text{sev}} = R_{\text{sev}} \cdot I_{\text{sev}} \quad \text{II(2)}$$

où U_{sev} symbolise la tension enregistrée en volts à la sortie de l'enregistreur. Elle donne la valeur de i_m .

I_{sev} , l'intensité du courant passant par l'anode du multiplicateur d'électrons.

De même pour le collecteur simple:

$$U_p = R_p \cdot I_p \quad \text{II(3)}$$

où U_p , R_p , I_p ont la même signification que précédemment mais pour le collecteur simple.

ξ s'écrit alors

$$\xi = \frac{U_{\text{sev}} \cdot R_p}{R_{\text{sev}} \cdot U_p} \quad \text{II(4)}$$

Il faut remarquer que le pouvoir d'amplification du multiplicateur d'électrons peut varier d'une série d'expériences à l'autre: il dépend de l'état de la dynode de conversion.

Dans le paragraphe 2.5, le pouvoir d'amplification a été trouvé égal à $7,3 \cdot 10^7$. Il a été calculé d'après les valeurs suivantes, pour un courant d'ions $^{40}\text{Ar}^+$ constant.

U_{sev} : 15,5 volts correspond à U_p : 0,042 volts

$$\frac{15,5 \cdot 10^{11}}{5,0 \cdot 10^6 \cdot 4,2 \cdot 10^{-2}} = 7,3 \cdot 10^7$$

Connaissant ξ , on peut calculer le courant d'ions arrivant réellement sur la dynode de conversion du multiplicateur. En substituant dans l'équation II(2), on obtient:

$$I_p = \frac{U_{sev}}{R_{sev} \cdot \xi} \quad \text{II(5)}$$

I_p représente le courant réel des ions d'un m/e donné. Le courant d'ions total sortant de la source sera donné par

$$I_{tot} = \sum_{i=1}^n I_{p,i} \quad \text{II(6)}$$

$i = m/e$, variant dans le cas de la thermoionisation de 1 à n par valeurs entières, n représentant l'ion m/e de plus grande masse du mélange analysé.

2.2 Principe de la thermoionisation

La thermoionisation fut découverte par Gherke et Reichenheim. Dempster s'en est servi dans l'un de ses premiers spectromètres de masse dès 1916 (30). Elle ne permet que la première ionisation selon l'équation



La méthode est basée sur le fait qu'un atome ou une molécule évaporé d'une surface chaude a une certaine probabilité de l'être sous forme d'ion positif (statistique de Fermi). Dans le cas d'un solide en état d'équilibre thermique avec une surface chaude, la probabilité relative d'évaporation comme ion positif, α , est donnée par

$$\alpha = \frac{n^+}{n_o} = \frac{(1 - r^+) g^+}{(1 - r_o) g_o} e^{\frac{\phi - I}{kT}} \quad \text{II(7)}$$

où n^+ représente le nombre d'ions positifs,
 n_o le nombre de particules neutres évaporées,
 r^+ et r_o , les coefficients de réflexion interne,
 g^+ et g_o , les poids statistiques appropriés - c'est-à-dire le nombre des possibilités pouvant être réalisées des états électroniques fondamentaux de l'ion ou de l'atome,
 ϕ , le travail d'extraction d'un électron hors de la surface du filament; fonction de surface, exprimée en eV,
 I , le potentiel d'ionisation de l'élément, c'est-à-dire le travail d'extraction d'un électron hors d'un atome gazeux,
 T , la température absolue de la surface,
 k , la constante de Boltzmann, $8,6167 \cdot 10^{-5}$ eV/°K.

Parfois, on donne non pas le rapport n^+/n_o , mais le rendement en ions positifs β de la thermoionisation, facilement calculable d'après II(7):

$$\beta = \frac{n^+}{n_o + n^+} = \left(1 + \frac{(1 - r_o) g_o}{(1 - r^+) g^+} e^{\frac{I - \phi}{kT}} \right)^{-1} \quad \text{II(8)}$$

En pratique, lorsqu'une couche d'un composé ou d'un métal est évaporée d'un filament chauffé, les valeurs des coefficients de réflexion interne ne sont pas bien définies. On a alors fait l'approximation suivante, sachant que r_o et r^+ sont souvent petits et que g ne varie pas (33):

$$\alpha = \frac{n^+}{n_o} \approx e^{\frac{\phi - I}{kT}} \quad \text{II(9)}$$

α et β ne dépendent alors que de la nature du filament (ϕ) et de la nature du corps à ioniser (I).

2.3 Possibilités théoriques d'applications de l'ionisation thermique

L'équation générale II(9) montre que ni la surface ionisante, ni le type de molécule ou atome à ioniser ne peuvent être quelconques, ni même envisagés indépendamment l'un de l'autre. On pourrait donc penser que le domaine d'application de la thermoionisation est restreint. En fait, il n'en est rien; même si, pour certains éléments (en général de potentiel d'ionisation supérieur à 8 eV), on préfère d'autres méthodes telles que l'ionisation par impact d'électrons, il a été possible d'obtenir les spectres de 76 éléments naturels par ce procédé.

Bien que la thermoionisation ne puisse être considérée comme une méthode absolument générale, elle est cependant souvent utilisée pour des cas particuliers où elle se révèle plus sensible et plus précise que les autres méthodes. Un de ses grands avantages réside dans les faibles quantités nécessaires pour l'analyse (moins du microgramme). On en voit l'intérêt, par exemple, pour l'étude des produits hautement radioactifs. Les travaux de Gordon & Friedmann (34) donnent un exemple de l'extrême sensibilité atteinte dans des cas favorables: ils ont permis de détecter à 5 % près 10^8 atomes de césium, ce qui représente $2 \cdot 10^{-14}$ gramme.

Le bruit de fond qui peut gêner l'analyse est relativement faible. Cependant, pour de nombreux éléments, les courants d'ions à mesurer sont si faibles, que malgré l'amplification, l'importance du bruit de fond croît et peut limiter la sensibilité. En plus des défauts provenant du système même d'amplification, le bruit de fond a deux autres causes principales :

1. Les impuretés des filaments les plus souvent rencontrées sont le sodium, le potassium et dans une moindre mesure, le rubidium. Les courants d'ions "impuretés" émis par ces filaments peuvent être si importants à température

re élevée que l'énergie initiale des ions "impuretés" n'est plus négligeable vis-à-vis de l'énergie électrostatique qu'ils vont acquérir à la sortie de la source du spectromètre de masse. La dispersion énergétique du faisceau est telle qu'aucune focalisation correcte dans le champ magnétique ne reste possible. On obtient alors un spectre continu ayant un maximum d'intensité aux environs de l'emplacement du pic m/e caractéristique de l'ion. On peut éliminer ces impuretés par chauffage préalable du filament.

2. Les hydrocarbures et autres matières organiques provenant du système de pompage du spectromètre de masse adhérant au filament ou étant absorbé par le matériau à analyser. Ils peuvent aussi être éliminés par un chauffage préalable sous vide de l'appareillage et du matériel à analyser (35).

La précision de l'analyse isotopique est limitée par le fractionnement isotopique dans le procédé d'évaporation, la variation de l'intensité du faisceau au cours du temps, la nécessité d'une partie mobile de la source pour y introduire les échantillons et enfin par l'effet de mémoire du spectromètre de masse.

Le fractionnement isotopique ou discrimination de masse joue un rôle important pour les éléments de faible masse atomique, l'isotope le plus léger étant évaporé plus rapidement que les autres : dans le cas du lithium par exemple, l'évaporation préférentielle du ^6Li a pour conséquence que le rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ mesuré est trop faible au début de la mesure et qu'il augmente au fur et à mesure que l'échantillon s'appauvrit en isotope le plus léger. Même par comparaison entre deux échantillons, il peut y avoir une erreur si les mesures des rapports isotopiques ne sont pas faites au même stade d'évaporation. Pour y remédier, diverses solutions ont été proposées comme l'utilisation de composés de masse moléculaire élevée, nitrate par exemple, avec une source à double ou à triple filament (36).

Les effets de mémoire peuvent être généralement évités en utilisant un filament neuf pour chaque échantillon. Dans le cas de produits relativement volatils, il peut être nécessaire de nettoyer les parties de la source proches du filament, sinon les dépôts s'y trouvant peuvent être évaporés en raison de l'augmentation de la température dans la source au cours de la thermoionisation. Cet effet de mémoire est souvent moins important si l'on utilise un activateur d'émission, c'est-à-dire un composé abaissant le potentiel d'ionisation du corps à doser - comme le borax sous forme de perle de borax - qu'avec un triple filament puisque la source n'a pas besoin d'être portée à si haute température. Il va de soi que l'on ne pourra pas utiliser un activateur d'émission comme le borax pour le dosage du bore.

A côté des causes d'erreurs citées plus haut, la seule limitation sérieuse à la méthode en tant que méthode générale pour l'analyse isotopique réside dans la difficulté, voire l'impossibilité dans certains cas de l'utiliser pour des éléments de potentiel d'ionisation élevé.

2.4 Considérations théoriques sur la thermoionisation du bore

2.4.1 Composition isotopique de l'ion Na_2BO_2^+ pour le bore naturel

La composition isotopique de l'ion Na_2BO_2^+ n'est influencée que par le bore et l'oxygène : le sodium n'a qu'un isotope naturel, ^{23}Na . Nous donnons dans le tableau II-4 les compositions isotopiques que nous avons calculées pour les différents ions de m/e 88 à 93.

isotopes	m/e	abondances isotopiques relatives	fraction relative du m/e pour toutes les possibilités (%)
^{10}B ^{16}O ^{16}O	88	19,7047	19,704
^{11}B ^{16}O ^{16}O	89	79,8139	79,829
^{10}B ^{16}O ^{17}O		0,0147	
^{10}B ^{16}O ^{18}O		0,0805	
^{11}B ^{16}O ^{17}O	90	0,0598	0,140
^{10}B ^{17}O ^{17}O		10^{-5}	
^{11}B ^{16}O ^{18}O		0,3253	
^{10}B ^{17}O ^{18}O	91	10^{-3}	0,3263
^{11}B ^{17}O ^{17}O		10^{-5}	
^{11}B ^{17}O ^{18}O	92	0,0001	0,0001
^{10}B ^{18}O ^{18}O		10^{-4}	
^{11}B ^{18}O ^{18}O	93	0,0003	0,0003
somme des probabilités			100,0004

Tableau II-4. Compositions isotopiques possibles des ions métaborate.

Les rapports des abondances isotopiques mesurables du bore naturel valent :

$$\frac{i_{89}}{i_{88}} = \frac{{}^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+}{{}^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+} = 4,051 \quad \text{ou} \quad \frac{i_{88}}{i_{89}} = 0,2466$$

$$\frac{i_{91}}{i_{90}} = \frac{{}^{91}\text{Na}_2\text{BO}_2^+}{{}^{90}\text{Na}_2\text{BO}_2^+} = 2,326 \quad \text{ou} \quad \frac{i_{90}}{i_{91}} = 0,4229$$

Les intensités des ions ${}^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ et ${}^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ seront environ 200 fois plus grandes que celles des ions ${}^{91}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ et ${}^{90}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$. Le rapport des intensités de ces derniers pourra servir à vérifier s'il y a des contaminations au cours des manipulations des échantillons ou dans le spectromètre de masse.

2.4.2 Correction à effectuer à la mesure du rapport i_{88}/i_{89} pour obtenir les abondances isotopiques relatives ${}^{10}\text{B}$ et ${}^{11}\text{B}$

Si l'on représente par $u_{(10,16,16)}$ l'intensité du courant d'ions i_{88} (renfermant les isotopes ${}^{10}\text{B}$ et ${}^{16}\text{O}$), par $v_{(11,16,16)}$ l'intensité partielle du courant d'ions i_{89} (renfermant les isotopes ${}^{11}\text{B}$ et ${}^{16}\text{O}$) et par $u'_{(10,16,17)}$ l'intensité partielle du courant d'ions i_{89} (renfermant les isotopes ${}^{10}\text{B}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$), on peut écrire le rapport

$$\frac{i_{88}}{i_{89}} = \frac{u_{(10,16,16)}}{v_{(11,16,16)} + u'_{(10,16,17)}} \quad \text{II(10)}$$

Les intensités $u_{(10,16,16)}$ et $u'_{(10,16,17)}$ sont caractéristiques de l'isotope ${}^{10}\text{B}$. Elles sont reliées entre elles par la composition isotopique relative de l'oxygène naturel. Nous désirons exprimer $u'_{(10,16,17)}$ en fonction de $u_{(10,16,16)}$. La probabilité de trouver l'ion $(10,16,17)$ est la même que celle de trouver l'ion $(10,17,16)$. On sait d'autre part que la fraction isotopique ${}^{17}\text{O}$ vaut toujours $3,74 \cdot 10^{-2} \%$ de celle de ${}^{16}\text{O}$. Il devient alors évident que

$$u'_{(10,16,17)} = 2 \cdot 3,74 \cdot 10^{-4} \cdot u_{(10,16,16)}$$

et que l'on peut écrire:

$$\frac{i_{88}}{i_{89}} = \frac{u_{(10,16,16)}}{v_{(11,16,16)} + 7,48 \cdot 10^{-4} \cdot u_{(10,16,16)}}$$

et

$$\frac{i_{10}}{i_{11}} = \frac{u(10, 16, 16)}{v(11, 16, 16) - 7,48 \cdot 10^{-4} \cdot u(10, 16, 16)} \quad \text{II(11)}$$

où i_{10} et i_{11} seraient les intensités des ions $^{10}\text{B}^+$ et $^{11}\text{B}^+$ s'ils existaient sous forme libre.

2.4.3 Etalonnage de l'échelle m/e

Les filaments porteurs de la prise contenant le bore sont en tungstène ou en rhénium. Ces deux métaux contiennent toujours du rubidium qui est de composition isotopique naturelle connue :

^{85}Rb 72,15%

^{87}Rb 27,85%

et $^{85}\text{Rb} / ^{87}\text{Rb} = 2,59$

Le potentiel d'ionisation du rubidium, 4,17 eV est suffisamment bas pour qu'on obtienne déjà un courant d'ions dans des conditions de chauffage modéré (température en dessous de 400°C). Ces deux isotopes vont servir d'étalon pour l'échelle des m/e et permettront ainsi de situer les ions métaborate de m/e 88 et 89. Le spectre du rubidium a l'allure suivante, fig. II-5:

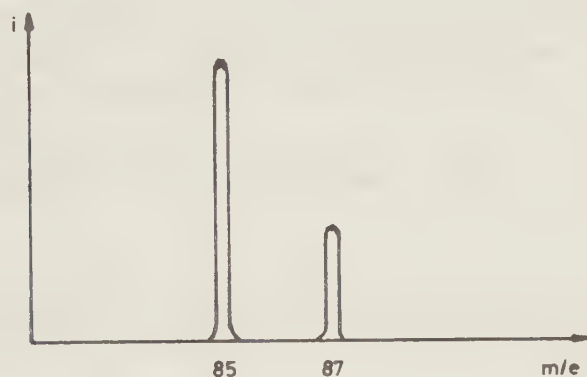


Fig. II-5. Allure du spectre de masse du rubidium
i : intensité du courant ionique du rubidium.

2.4.4 Difficultés ou impossibilités pratiques de mesures : interférences avec d'autres éléments

Le strontium a un potentiel d'ionisation de 5,96 eV. Il est donc assez facilement ionisable. Présentant les isotopes

^{84}Sr	0,56 %	^{87}Sr	7,02 %
^{86}Sr	9,86 %	^{88}Sr	82,56 %,

il pourra perturber la masse du rapport isotopique des ions m/e 88 (Na_2BO_2^+) et m/e 89 (Na_2BO_2^+), notamment par ^{88}Sr .

On pourra effectuer une correction en mesurant l'intensité de l'ion ^{86}Sr et en calculant l'intensité de l'ion ^{88}Sr qui est venue s'ajouter à celle de l'ion $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$: symbolisons par i_r l'intensité réelle de l'ion $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ et posons que l'intensité de l'ion ^{88}Sr , $i_{88,\text{Sr}}$ est 8,373 fois plus grande que celle de l'ion ^{86}Sr , $i_{86,\text{Sr}}$. L'intensité réelle de l'ion $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ est alors donnée par :

$$i_r = i_{\text{tot } 88} - 8,373 \cdot i_{86,\text{Sr}}$$

La correction ne pourra s'effectuer que si elle est très faible par rapport à l'intensité totale. Or les conditions d'analyse exigeront une température assez élevée et l'intensité du courant d'ions due au strontium sera importante, si bien qu'il y aura un courant d'ions strontium élevé même pour des traces de cet élément. On pourrait choisir une température du filament telle que le strontium soit complètement éliminé et que l'ion métaborate ne soit pas encore émis. Il s'avère que nous n'avons pu opérer dans ces conditions que si nous ne rencontrions que quelques traces de strontium. Ce cas s'est présenté assez rarement.

L'yttrium, ^{89}Y de potentiel d'ionisation de 6,5 eV, monoisotopique pourrait fausser le résultat d'une mesure sans qu'on s'en aperçoive.

2.5 Etude des filaments de tungstène et de rhénium, conditions d'émission de l'ion métaborate

Nous donnons dans le tableau II-6 (32, 37, 40) les différents renseignements sur des filaments utilisables en spectrométrie de masse.

Les filaments convenant le mieux à la thermoionisation sont ceux de tungstène et de rhénium parce qu'ils ont une grande fonction de travail et des points de fusion assez élevés. On fait un compromis entre les deux valeurs. Nous avons étudié l'émission des impuretés de deux espèces de filaments que nous pouvions utiliser dans la suite de notre travail. Nous nous sommes bornés à étudier la zone des m/e 85 à 89 en nous attardant plus spécialement sur le cas du strontium. La majeure partie des impuretés disparaissant après un étuvage assez bref mais intense, nous avons essayé de trouver lequel des filaments de tungstène ou de rhénium conviendrait le mieux.

nature des filaments	température de fusion °C	fonction de travail eV	potentiel d' ionisation eV
W	3370	4,52	7,98
Re	3167	5,1	7,87
Ta	3027	4,19	7,88
Ir	2454	4,57	9
Rh	1985	4,80	7,46
Pt	1773	5,32	9,0
Ni	1455	5,03	7,63
Cu	1083	7,7	7,72

Tableau II-6. Caractéristiques physiques de quelques filaments.

2.5.1 Etude des filaments et de leurs impuretés

Les filaments de tungstène et de rhénium que nous avons utilisés ont des dimensions constantes. Ces dernières ont pour valeur :

Re 0,90 par 0,07 mm
W 0,90 par 0,07 mm
longueur du filament d'ionisation 9,8 mm
longueur du filament d'évaporation 8,4 mm.

2.5.1.1 Filaments de rhénium

Si l'on monte sur une unité (voir fig. II-2) un filament en rhénium et qu'on le chauffe en faisant passer un courant stabilisé, on constate que des ions apparaissent dès que l'intensité du courant de chauffage atteint 0,8 A - pour autant que l'on tende à travailler dans des conditions d'équilibre thermique. Nous donnons à la figure II-7 le spectre de masse des ions produits par un filament de rhénium dans lequel on a fait passer un courant de chauffage de 0,85 A.

La présence de la plupart de ces pics ne peut s'expliquer aisément, notamment celle de l'ion de m/e 84 que l'on a toujours rencontré au début de chaque mesure : il peut en effet se former de nombreux ions de décomposition de produits organiques en plus des ions minéraux engendrés par thermoionisation qui, à la température du filament ne peuvent pas être nombreux : on remarque le potassium, le rubidium, le strontium et peut-être le gallium ^{69}Ga et ^{71}Ga .

Nous avons indiqué dans le tableau II-8 quels ions et quels courants d'ions apparaissent au cours du chauffage d'un filament d'ionisation. Les valeurs de I_p ont été calculées comme dans le § 2.1. L'ion rubidium apparaît puis disparaît progressivement du spectre de masse quand on élève la température. Il en va de même pour le strontium pour lequel on ne détecte plus l'ion $^{88}\text{Sr}^+$ dès qu'il passe 3,5 A dans le filament d'ionisation. Dans notre cas, nous considérerons que le courant d'un ion doit au moins être supérieur à 10^{-18} A pour qu'il soit détectable, c'est-à-dire que l'intensité enregistrée d'un ion de m/e donné soit nettement différente du zéro (39), figure II-9.

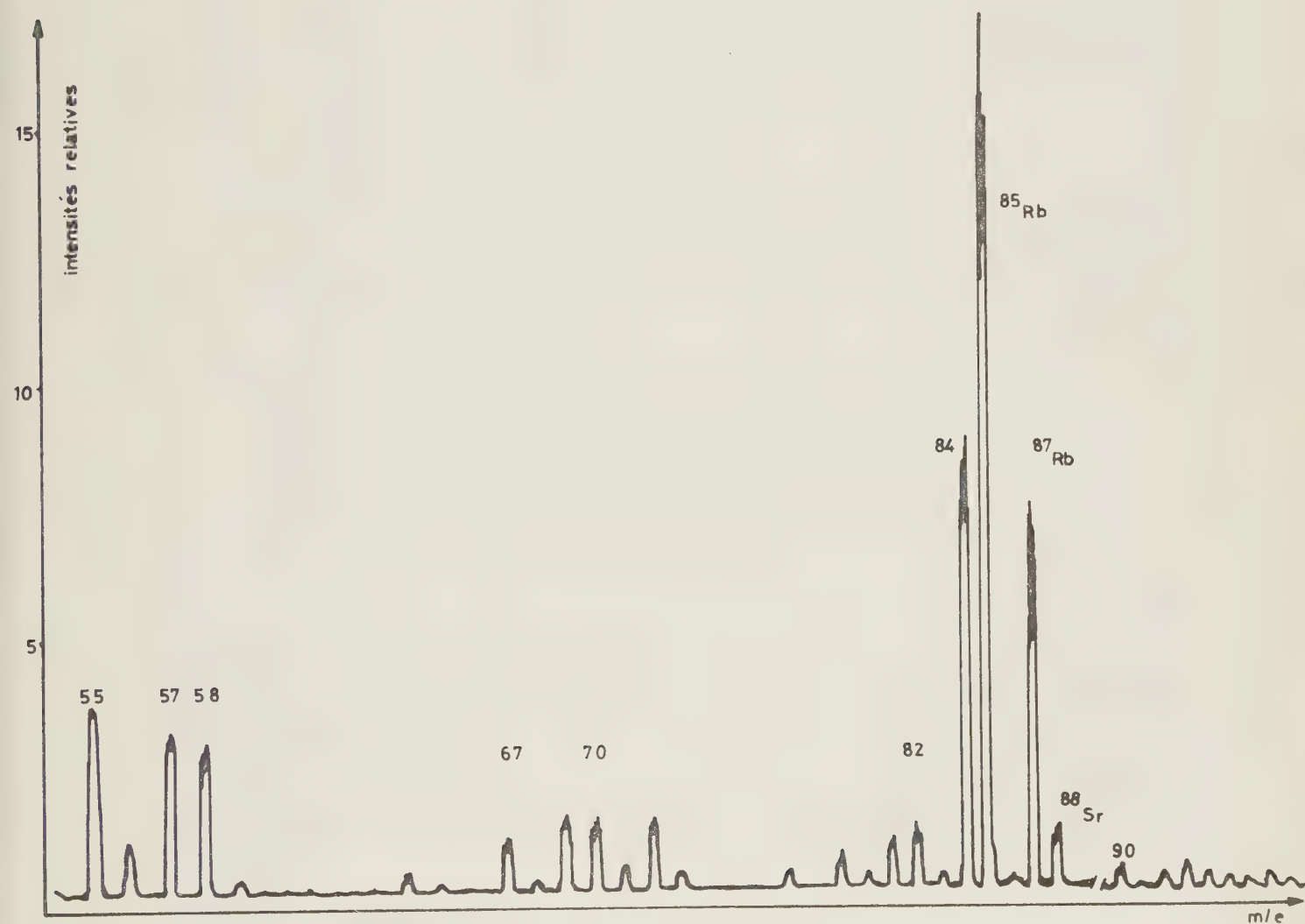


Fig. II-7. Spectre de masse des ions produits par un filament de rhénium. Courant de chauffage passant dans le filament d'ionisation, I_{H1} : 0,85 A. Sensibilité d'enregistrement à pleine échelle : 30 mV.

IH1 (A)	nature de l'ion enre- gistré	intensité enregistrée de l'ion i_m * (V)	courant d'anode du multiplicateur d'électrons (A)	courant d'ions (A)
0, 95	$^{39}\text{K}^+$	30	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-14}$
	$^{85}\text{Rb}^+$	0, 200	$4 \cdot 10^{-8}$	$5, 4 \cdot 10^{-16}$
	$^{88}\text{Sr}^+$	0, 002	$4 \cdot 10^{-10}$	$5, 5 \cdot 10^{-18}$
1, 30	$^{85}\text{Rb}^+$	0, 400	$8 \cdot 10^{-8}$	$1, 1 \cdot 10^{-15}$
2, 15	$^{88}\text{Sr}^+$	0, 300	$6 \cdot 10^{-8}$	$8, 2 \cdot 10^{-16}$
2, 80	$^{85}\text{Rb}^+$	0, 090		
	$^{86}\text{Sr}^+$	0, 010		
	$^{88}\text{Sr}^+$	0, 080	$1, 6 \cdot 10^{-8}$	$1, 9 \cdot 10^{-16}$
3, 0	$^{88}\text{Sr}^+$	0, 010	$2 \cdot 10^{-9}$	$2, 7 \cdot 10^{-17}$
3, 4	$^{88}\text{Sr}^+$	0, 002	$4 \cdot 10^{-10}$	$5, 5 \cdot 10^{-18}$

Tableau II-8. Détermination des courants d'ions

$^{85}\text{Rb}^+$ et $^{88}\text{Sr}^+$ en fonction du courant IH1 passant dans le filament d'ionisation. Dans ces conditions, il n'est jamais apparu d'yttrium $^{89}\text{Y}^+$.

* Remarque : comme nous l'avons vu, un courant d'ions arrivant sur le multiplicateur d'électrons secondaires provoque une chute de tension. Cette chute de tension est amplifiée si bien que l'on enregistre des intensités relatives qui ont pour valeur des volts. En connaissant le pouvoir d'amplification et la résistance d'entrée du multiplicateur d'électrons, on calcule le courant d'ions réel en ampères. Ce calcul n'est cependant pas toujours nécessaire puisque l'on mesure des rapports d'intensités sans unité.



Fig. II-9. Limite de détection d'un pic dans un spectre de masse. Dans le présent travail, cette limite est atteinte pour un courant réel d'ions égal à 10^{-18} A pour un m/e donné.

Dans la figure II-10, nous avons tracé la courbe de la décroissance de l'intensité i_{88}^{88} du strontium en fonction du courant de chauffage IH1 passant dans un filament non étuvé.

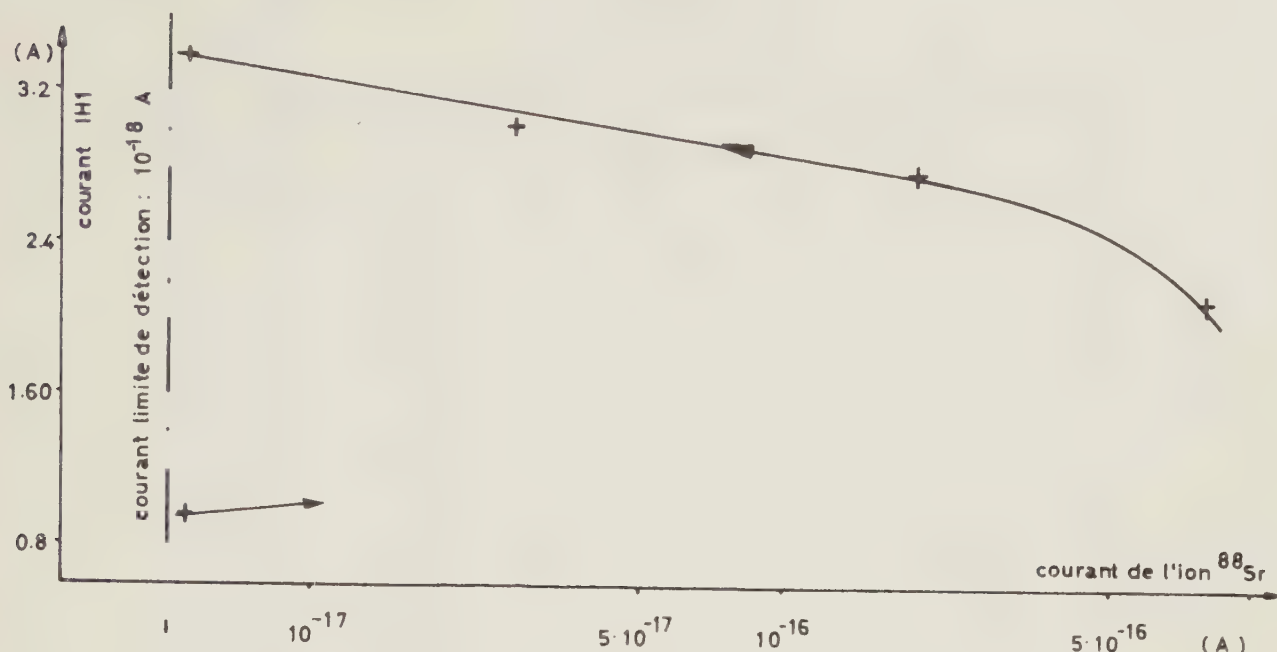


Fig. II-10. Décroissance de l'intensité de l'ion $^{88}\text{Sr}^+$ en fonction du courant de chauffage IH1 passant dans le filament d'ionisation en rhénium.

Nous avons effectué la même analyse sur le filament d'évaporation qui servait pour cette fois de filament d'ionisation. Nous sommes arrivés aux mêmes résultats, si bien que les filaments d'ionisation et d'évaporation devront être étuvés avant de faire l'analyse du bore.

Nous avons étuvé les filaments dans des conditions standard : les filaments d'ionisation et d'évaporation sont montés sur une unité que l'on place dans la source ou dans un dispositif d'étuvage adéquat situé dans l'écluse. On fait alors passer sous une pression de 10^{-6} Torr un courant de 4 A pendant 2 minutes dans le filament d'ionisation. Après refroidissement progressif du filament, on recommence la même opération mais avec le filament d'évaporation.

Pour déterminer dans quelle mesure un tel étuvage est efficace, nous avons placé deux filaments neufs dans une unité et nous les avons étuvés. L'unité a alors été extraite du spectromètre de masse, démontée puis remontée.

Nous déterminons alors quelles sont les valeurs des courants d'ions $^{88}\text{Sr}^+$ et $^{85}\text{Rb}^+$ en fonction du courant de chauffage IH1. Ces valeurs sont données dans le tableau II-11. On peut voir que le courant d'ions $^{88}\text{Sr}^+$ est toujours inférieur à $7 \cdot 10^{-18}$ A. La figure II-12 donne le spectre obtenu dans ce cas pour un courant IH1 de 2,60 A et un courant d'ions de $^{88}\text{Sr}^+$ égal à $6,6 \cdot 10^{-18}$ A.

IH1 (A)	nature de l'ion observé	intensité enregistrée de l'ion i_m (V)	courant d'ions (A)
0,80	$^{39}\text{K}^+$	apparition	
1,00	$^{39}\text{K}^+$	1,2	
	$^{85}\text{Rb}^+$	0,001	
1,15	$^{85}\text{Rb}^+$	10,0	
1,50	$^{88}\text{Sr}^+$	10^{-3}	
1,60	$^{88}\text{Sr}^+$	10^{-3}	
1,75	$^{88}\text{Sr}^+$	10^{-3}	$2,6 \cdot 10^{-18}$
2,10	$^{88}\text{Sr}^+$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-18}$
2,25	$^{88}\text{Sr}^+$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-18}$
2,60	$^{88}\text{Sr}^+$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-18}$
2,75	$^{88}\text{Sr}^+$	10^{-3}	

Tableau II-11. Valeur des courants d'ions de $^{88}\text{Sr}^+$ en fonction du courant de chauffage IH1 du filament d'ionisation préalablement étuvé.

Au moment où $\text{IH1} = 2,75 \text{ A}$, nous faisons passer un courant de chauffage d'intensité IH2 dans le filament d'évaporation. Le tableau II-13 donne les courants d'ions de $^{88}\text{Sr}^+$ dans les conditions qui seront celles des analyses du bore. A nouveau le courant d'ions $^{88}\text{Sr}^+$ ne dépasse jamais $i_{88} : 10^{-17} \text{ A}$. La diminution d'intensité i_{88} suit une loi exponentielle (fig. II-14). Dans les conditions suivantes, $\text{IH1} = 2,75 \text{ A}$ et $\text{IH2} = 0,5 \text{ A}$, nous considérons que le courant i_{88} provenant du strontium du filament est négligeable.

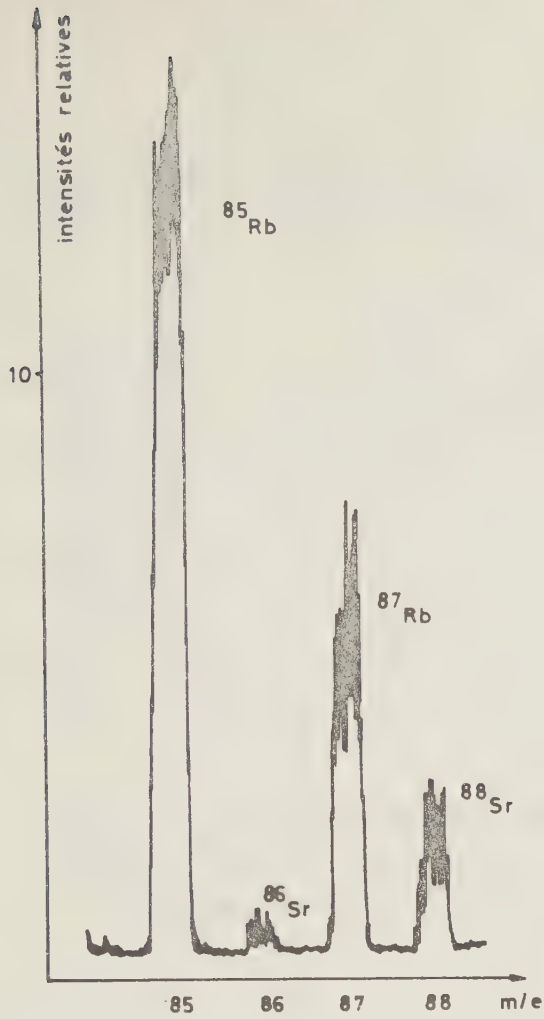


Fig. II-12. Spectre de masse du strontium et du rubidium d'un filament préalablement étuvé et dans lequel on fait passer un courant IH1 de 2,60 A. (voir II-11)

IH2 (A)	ion observé	i_m (V)	courant d'ions (A)
0,12	$^{85}\text{Rb}^+$	0,230	$6,2 \cdot 10^{-17}$
	$^{88}\text{Sr}^+$	0,0025	$6,8 \cdot 10^{-18}$
0,20	$^{88}\text{Sr}^+$	0,0012	$3,4 \cdot 10^{-18}$
0,30	$^{88}\text{Sr}^+$	0,0006	$1,7 \cdot 10^{-18}$
0,35	$^{88}\text{Sr}^+$	0,0003	$8 \cdot 10^{-19}$
0,50	$^{85}\text{Rb}^+$	0,150	$4 \cdot 10^{-17}$
	$^{88}\text{Sr}^+$	0	

Tableau II-13. Valeurs des courants d'ions de $^{88}\text{Sr}^+$ en fonction du courant de chauffage IH2 du filament d'évaporation préalablement étuvé. Le courant du filament d'ionisation est maintenu à IH1 = 2,75 A.

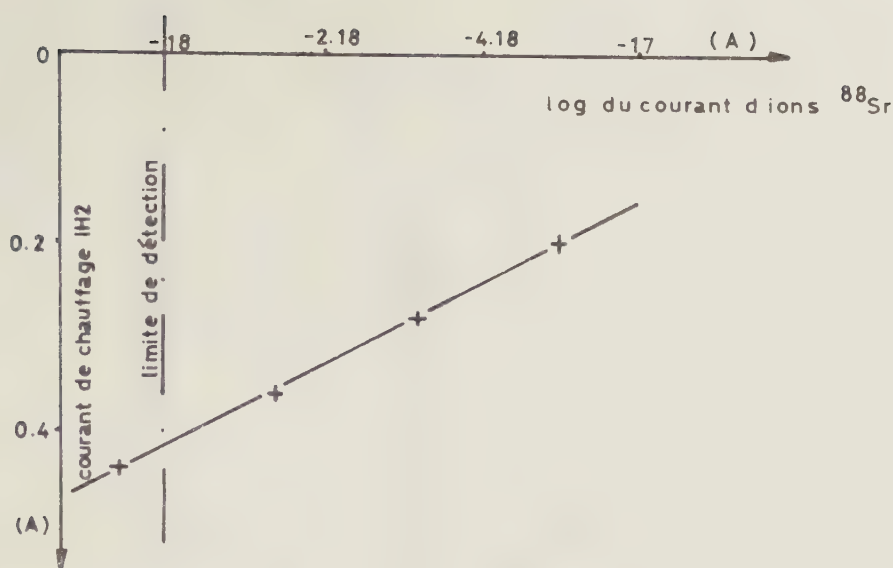


Fig. II-14. Décroissance exponentielle du courant d'ions $^{88}\text{Sr}^+$ en fonction du courant de chauffage I_{H2} passant dans le filament d'évaporation.

2.5.1.2 Filaments de tungstène

Nous avons effectué des expériences analogues à celles du § 2.5.1.1 et nous avons constaté que l'ion $^{39}\text{K}^+$ qui est émis dès qu'un courant de moins de 1 A passe dans le filament d'ionisation en rhénium, ne l'est qu'aux alentours de 2,5 A pour un filament d'ionisation en tungstène, que le rubidium apparaît pour une valeur de $I_{H1} = 2,90$ A et que des traces de strontium ($i_{88} \leq 0,2$ mV) apparaissent pour $I_{H1} = 3,40$ A. (voir fig. II-15).

Il faut donc avec un filament de tungstène un courant de chauffage I_{H1} bien plus grand que pour un filament de rhénium si l'on veut ioniser des éléments à faible potentiel d'ionisation.

Les filaments en tungstène seront étuvés de la même manière que les filaments en rhénium.

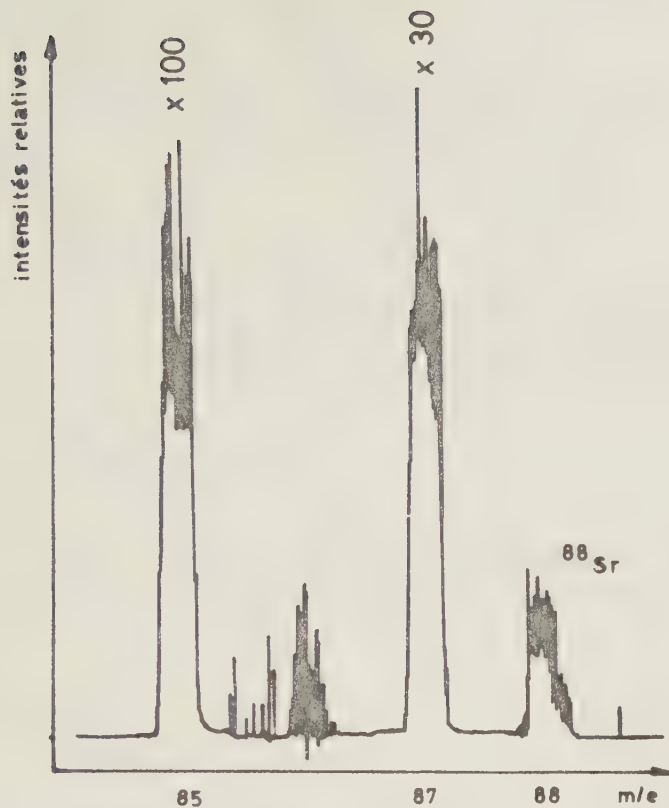


Fig. II-15. Spectre d'un filament d'ionisation en tungstène dans lequel on fait passer un courant de chauffage IH1 de 3,40 A.

L'ion $^{88}\text{Sr}^+$ est juste détectable. Sa présence est confirmée par $^{86}\text{Sr}^+$.

2.5.2 Etude des filaments et de leur capacité de thermoionisation du bore

2.5.2.1 Approche théorique

Nous désirons dans ce paragraphe voir si l'on peut comparer les probabilités d'émission des ions Sr^+ et Na_2BO_2^+ en utilisant des filaments de tungstène et de rhénium, ainsi que les approximations que nous devons faire pour arriver à une telle comparaison.

On a pour la thermoionisation d'un composé gazeux la formule approchée II(9)

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_W = e^{\frac{\phi_W - I}{kT}}$$

pour un filament de tungstène, et

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Re}} = e^{\frac{\phi_{\text{Re}} - I}{kT}}$$

Posons

$$\frac{\phi_W - I}{k} = C_W$$

C_W est caractéristique de la thermoionisation pour un élément et pour un filament donnés: ici, le tungstène,

$$\frac{\phi_{\text{Re}} - I}{k} = C_{\text{Re}}$$

C_{Re} , la même expression, mais pour un filament de rhénium. En substituant dans la relation II(9), nous aurons

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_W = e^{\frac{C_W}{T}} \quad \left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Re}} = e^{\frac{C_{\text{Re}}}{T}}$$

Dans le cadre de nos expériences, nous n'avons pu obtenir qu'indirectement la valeur de la température T du filament d'ionisation. Nous pouvons mesurer la puissance P_1 passant au travers du filament d'ionisation, et par là, l'énergie dissipée par le filament. Le graphique II-16 donne la valeur de la température en fonction de l'énergie dissipée par un filament de tungstène de 9,8 mm de long sur une unité à thermoionisation. Si nous connaissions l'évolution de la résistance des filaments en fonction de la température, nous aurions pu écrire pour une puissance P_1 donnée :

$$R_{\text{Re}} \cdot I_{\text{Re}}^2 = R_W \cdot I_W^2 \quad \text{II(11)}$$

et nous contenter de comparer les intensités. Mais ne possédant rien de tel, nous avons construit les deux courbes

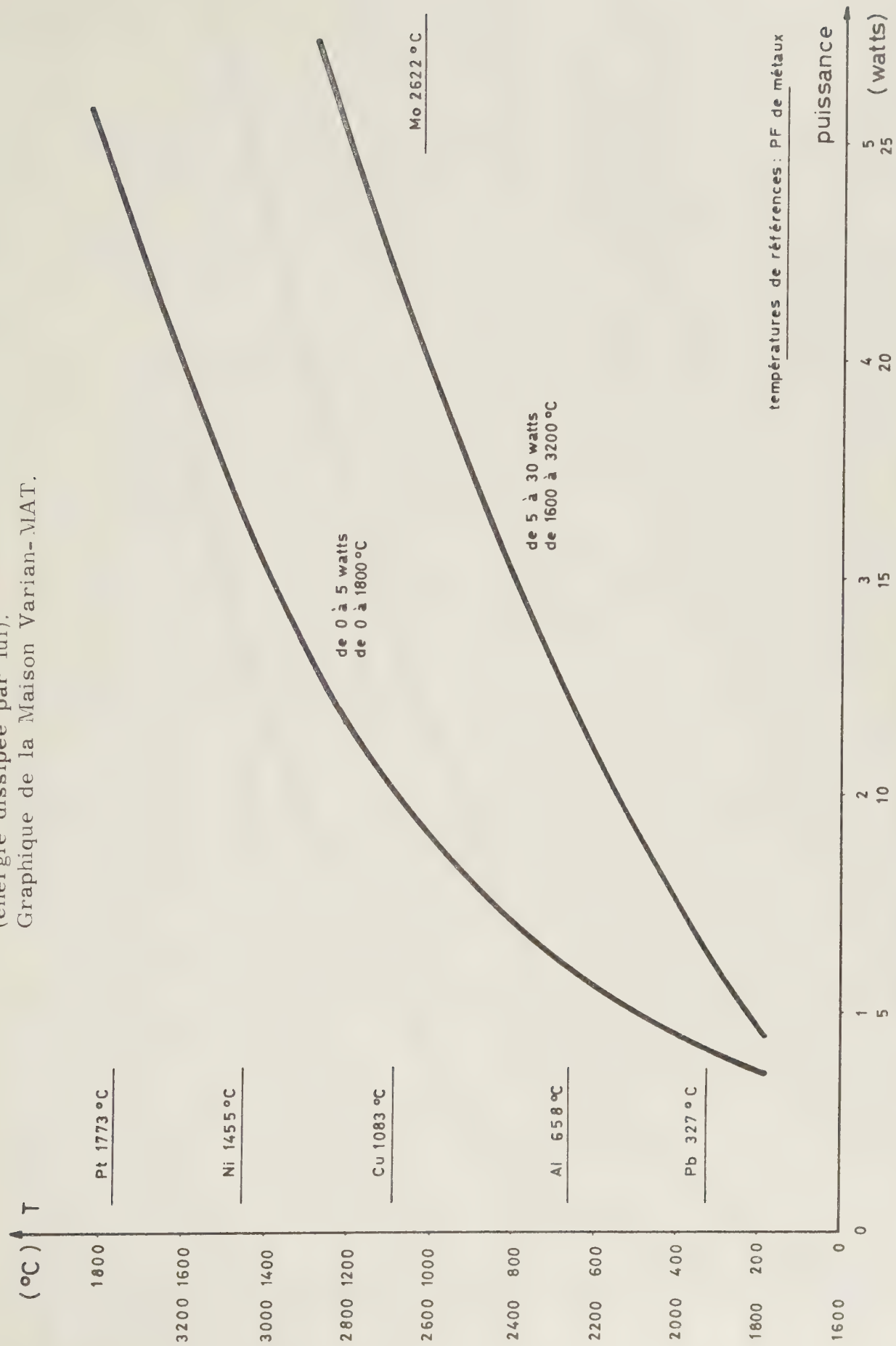
I_{H1_W} en fonction de l'énergie dissipée par le filament de tungstène

$I_{H1_{\text{Re}}}$ en fonction de l'énergie dissipée par le filament de rhénium.

Les valeurs numériques ont été reportées dans le graphique II-17.

Le circuit électronique de la mesure des puissances dégagées par les filaments est une sonde Hall. Il est entaché d'une certaine erreur qui translatera la courbe $I_{H1} = f(\text{puissance})$ le long de l'axe I_{H1} . Ce circuit consomme en effet une certaine quantité d'énergie qui rend impossible une mesure au moment où l'on effectue une thermoionisation. La variation de courant I_{H1} aussi minime soit-elle, rompt l'équilibre de la thermoionisation et le flux d'ions Na_2BO_2^+ et Sr^+ s'en trouve passablement perturbé. Nous nous sommes contentés de mesurer I_{H1} et de faire la

Fig. II-16. Température d'un filament de tungstène en fonction de la puissance (énergie dissipée par lui).
Graphique de la Maison Varian-MAT.



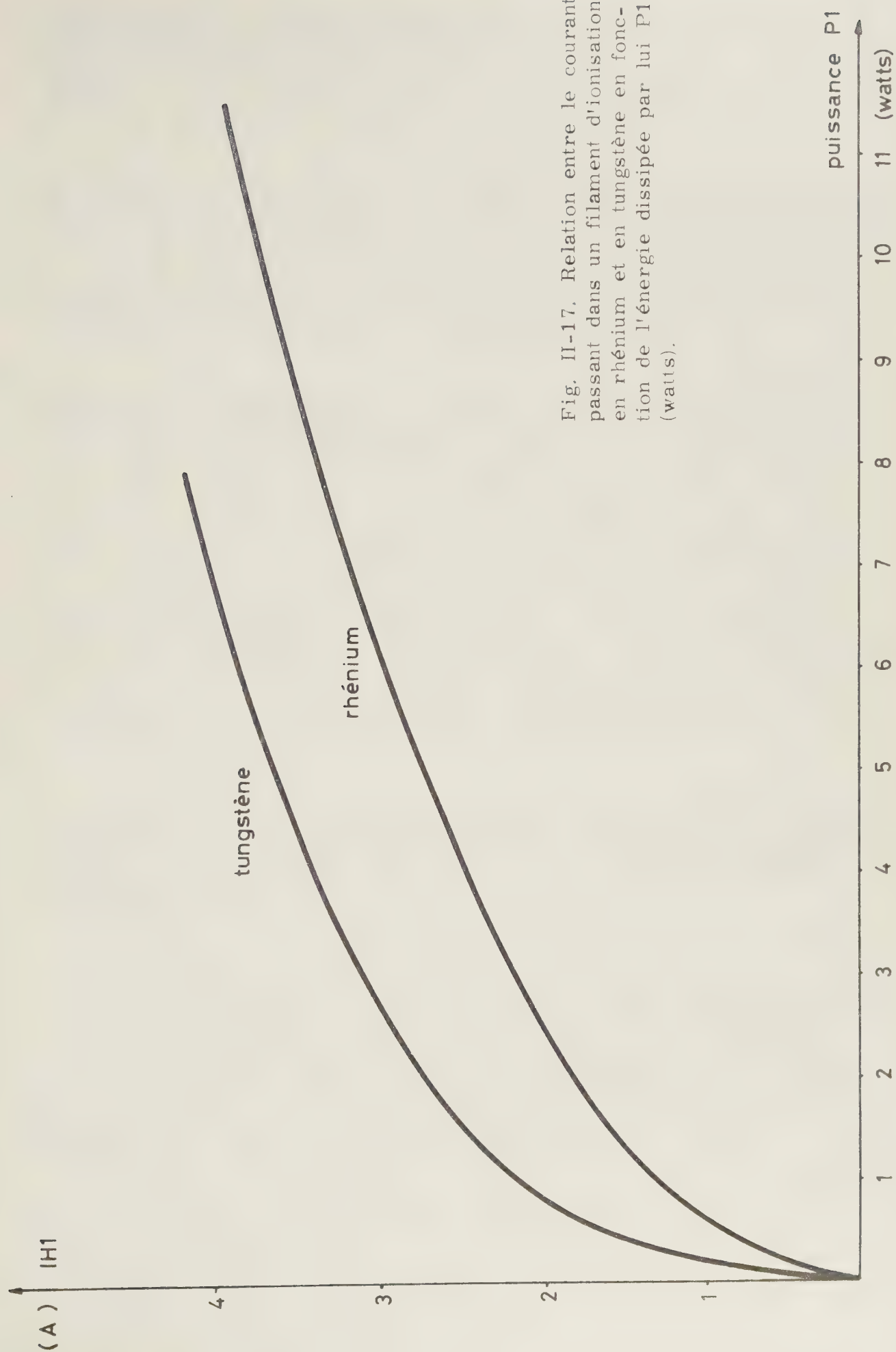


Fig. II-17. Relation entre le courant passant dans un filament d'ionisation en rhénium et en tungstène en fonction de l'énergie dissipée par lui P_1 (watts).

conversion en P_1 (puissance dégagée par le filament d'ionisation) à l'aide du graphique de la figure II-17.

En première approximation, nous pensons pouvoir admettre l'allure générale de ces courbes et pour une puissance donnée supérieure à 1,5 watts, la différence $I_{H1} = I_{H1_W} - I_{H1_{Re}}$ comme constante.

Le graphique II-16 a été donné par Varian-MAT sans aucun tableau de valeurs. Il a été fait pour un filament de tungstène. En admettant avec une grande prudence que nous puissions assimiler la courbe température du filament de rhénium en fonction de P_{Re} à celle de la température du filament de tungstène en fonction de P_W , nous pourrions comparer les températures des filaments et essayer d'en connaître l'effet sur la thermoionisation du strontium et du bore.

Nous nous sommes permis cette approximation parce que la masse atomique du tungstène (183,8) est proche de celle du rhénium (186,2) - leurs isotopes couvrent les masses 180 à 187 - , la densité du tungstène ($d_{20} : 19,3 \text{ g/cm}^3$) voisine de celle du rhénium ($d_{20} : 20,5$), la chaleur spécifique à 20°C du tungstène ($C_{p20} : 0,03 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$) égale à celle du rhénium ($C_{p20} : 0,03$), la chaleur spécifique moyenne entre 0 et 100°C du tungstène ($C_{p0-100}^0 : 0,032 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$) semblable à celle du rhénium ($C_{p0-100}^0 : 0,033$). Seules les résistances électriques spécifiques sont différentes : $\rho_W : 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ ohms.mm}^2/\text{m}$ et $\rho_{Re} : 19,8 \cdot 10^{-3} \text{ ohms.mm}^2/\text{m}$, et celles-ci varieraient selon Flemming et collaborateurs (41) selon une relation du type

$$R = R_0 (1 + \alpha T)$$

Le graphique II-18 est une autre expression du graphique II-16 où nous donnons le logarithme de la puissance P_1 en fonction de la température. La première partie de la courbe est une exponentielle pour laquelle nous pouvons écrire

$$\log P_W = a \cdot T + b \quad \text{II (12)}$$

où a est la pente de la droite et b l'intersection de cette dernière avec l'axe des abscisses. Cette valeur b est fictive, car il ne semble pas que la relation soit encore valable quand le courant passant dans le filament est nul et que le filament a une température de 20°C .

En raison de l'approximation décrite ci-dessus, nous posons

$$\log P_{Re} = a \cdot T + b \quad \text{II (13)}$$

Cela signifie que pour une puissance P_1 donnée, la température des filaments doit être la même, mais que le courant traversant le filament de rhénium sera toujours inférieur à celui traversant le filament de tungstène.

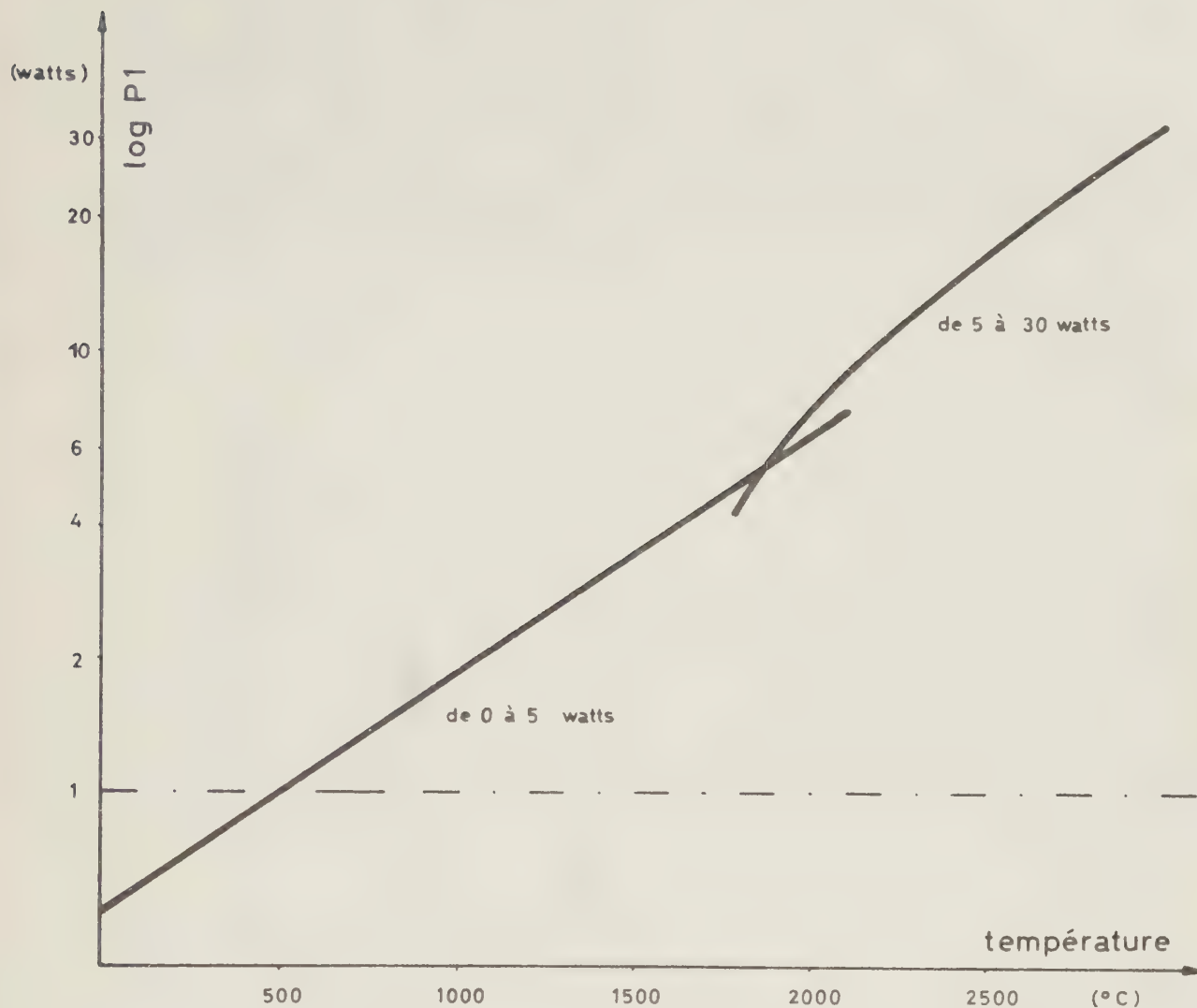


Fig. II-18. Graphique donnant la relation $\log$ de la puissance passant à travers un filament de tungstène en fonction de la température. Cette courbe peut en première approximation servir pour un filament de rhénium.

2.5.2.2 Examen des données expérimentales

2.5.2.2.1 Cas du strontium

Le strontium a un potentiel d'ionisation de 5,96 eV. C_W et C_{Re} seront par conséquent négatifs, ce qui implique que plus la température du filament est haute, plus la probabilité relative d'évaporation sous forme d'ion positif n^+/n_0 est grande.

Les conditions de surface des filaments jouent un rôle sur l'émission des ions positifs mais on est toujours assez mal renseigné à ce sujet. Des auteurs comme Weiershausen, pensent qu'à 1200°K un filament de tungstène se couvre d'une couche d'oxyde si bien que la fonction de travail du filament passerait de 4,52 eV à 6,50 eV, ce qui serait très avantageux. Nous avons essayé de produire une couche d'oxyde de tungstène sur un filament en le chauffant dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique. Non seulement le strontium n'est pas éliminé comme le montre le pic m/e 88 de la figure II-19 mais l'ionisation et l'apparition de l'ion Na_2BO_2^+ se font dans les mêmes conditions de courant et de température que celles qui sont décrites ici. (Mesures 40, 42 et 41 - étuvage)

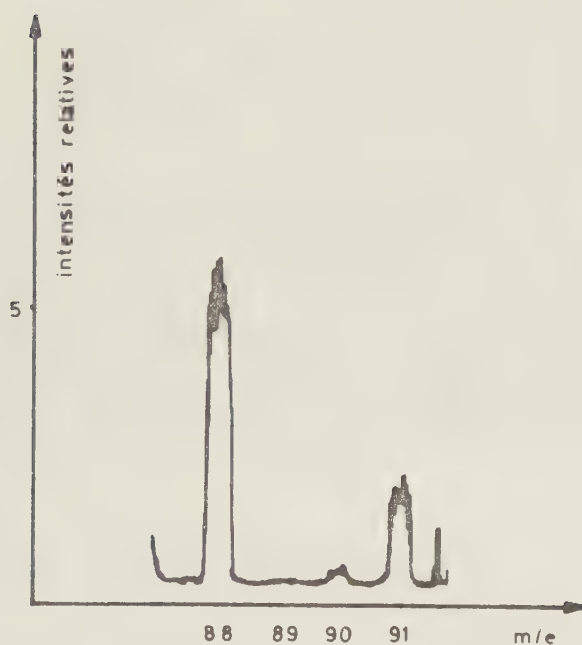


Fig. II-19. Filament de tungstène oxydé au chalumeau oxhydrique. IH1 : 4,2 A, IH2 : 1,8 A. Sensibilité d'enregistrement : 30 mV.

C'est pourquoi nous ne tiendrons compte que des émissions d'ions dans nos conditions d'analyse.

En utilisant un filament de rhénium, le strontium apparaît à un courant IH1 de 1,0 A (voir tableau II- 8); dans les mêmes conditions mais pour un filament de tungstène, il apparaît pour un courant IH1 de 3,4 A (voir § 2.5.1.2). Le graphique II-17 permet de donner les valeurs correspondant à

$$\text{IH1}_{\text{Re}} : 1,0 \text{ A} \longrightarrow \text{P1}_{\text{Re}} : 0,6 \text{ watts}$$

$$\text{IH1}_{\text{W}} : 3,4 \text{ A} \longrightarrow \text{P1}_{\text{W}} : 4,3 \text{ watts}$$

Comparons $(n^+/n_o)_{Re}$ à $(n^+/n_o)_W$. C_{Re} vaut $-9,97 \cdot 10^3$ °K

C_W vaut $-1,67 \cdot 10^4$ °K.

Posons

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{Re} = e^{\frac{-9,97 \cdot 10^3}{T}} \quad \left(\frac{n^+}{n_o}\right)_W = e^{\frac{-1,67 \cdot 10^4}{T}} \quad \text{II(14)}$$

D'après les données du tableau II-18, la puissance $P1_{Re}$ du filament de rhénium correspond à une température inférieure à 200°C, celle provoquée par $P1_W$ du filament de tungstène à une température de 1650°C. Nous avons alors

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{Re} = e^{-21} \quad \text{et} \quad \left(\frac{n^+}{n_o}\right)_W = e^{-8,8}$$

Pour une émission à peu près égale, la température d'émission est bien plus élevée pour le filament de tungstène que pour le filament de rhénium si bien que isothermiquement $(n_o)_{Re} > (n_o)_W$. Ceci est un phénomène favorable pour l'analyse thermoionique du bore : si l'on utilise le filament de rhénium et qu'il y a un peu de strontium, une faible partie de ce dernier sera ionisée aux basses températures (de 300 à 600 °C), tandis qu'une assez grande fraction sera évaporée sous forme métallique.

2.5.2.2.2 Cas de l'ion $Na_2BO_2^+$

Le potentiel d'ionisation du strontium : 5,96 eV permet de supposer que celui du borax sous forme d'ion métaborate $Na_2BO_2^+$ est plus élevé encore et que la capacité de thermoionisation resté négative. En effet, en présence de strontium, l'ion métaborate apparaît toujours après Sr^+ , comme le montre par exemple la mesure 201 : l'ion $^{88}Sr^+$ est présent pour un courant IH1 de 2,3 A passant dans un filament de rhénium, alors que les ions métaborate $^{88}Na_2BO_2^+$ et $^{89}Na_2BO_2^+$ sont mesurables dès que IH1 atteint 2,6 A sur le même filament et 0,15 A pour IH2, filament de chauffage. Nous tenons encore à donner le cas de la mesure du rapport isotopique de 55 ng de bore traceur, enrichi en ^{10}B et de rapport isotopique d'environ 26,7 (fig. II-20). Dans cette mesure, le rapport i_{88}/i_{89} est beaucoup trop grand et peu stable. Au début de la mesure, il vaut 47,4 et descend progressivement jusqu'à 24,7. Le courant IH1 est resté constant et égal à 2,6 A au cours de l'expérience; celui du filament d'évaporation IH2 a passé de 0,2 à 0,6 A. Le strontium a donc été éliminé au cours du temps.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune valeur pour le potentiel d'ionisation du borax sous forme de Na_2BO_2^+ .

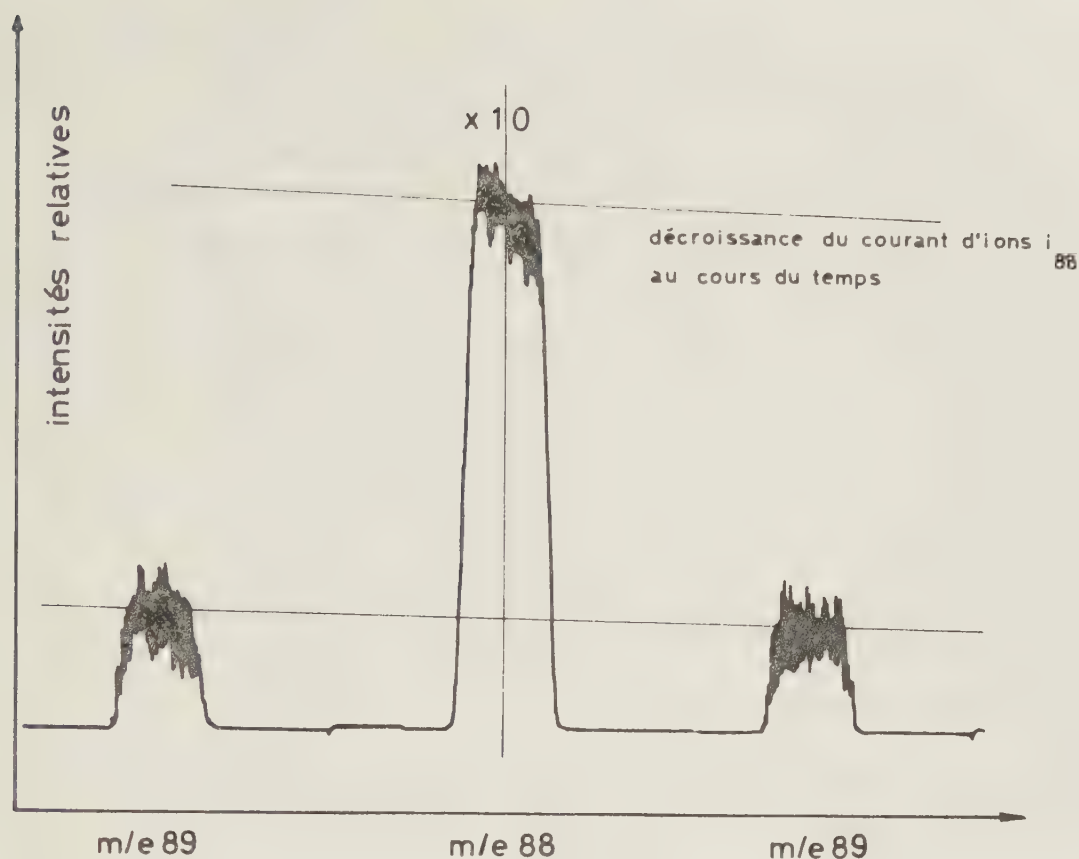


Fig. II-20. Cas de la mesure du rapport isotopique $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ sur 55 ng de bore enrichi ($^{10}\text{B} / ^{11}\text{B} = 26,7$) contaminé par le $^{88}\text{Sr}^+$. Le rapport i_{88}/i_{89} passe au cours du temps de 47,4 à 24,7.

Le tableau II-21 donne les valeurs des courants passant dans les filaments d'ionisation et d'évaporation en rhénium et tungstène dès l'instant où les intensités des ions métaborate sont mesurables.

Quelle que soit la masse de bore mise sur le filament (sous forme de borax + glycérine), on constate qu'en ionisation thermique avec double filament, la puissance dégagée par le filament de rhénium est de 4,1 watts et que la température correspondante est de 1640 °C.

Dans le cas du filament de tungstène, le courant moyen passant dans le filament pour une ionisation convenable du bore sous forme de Na_2BO_2^+ est de 2,9 A. La puissance dégagée par ce filament correspond à 2,2 watts et la température du filament est de 1250 °C.

RHENIUM				TUNGSTENE			
mesures	masse bore déposée sur filament (g)	IH1 (A)	IH2 (A)	mesures	masse bore déposée sur filament (g)	III1 (A)	III2 (A)
52	$20,4 \cdot 10^{-6}$	2,5	0,7	11	$5,99 \cdot 10^{-7}$	2,4	
53	$20,4 \cdot 10^{-6}$	2,5	0,7	12	$1,62 \cdot 10^{-9}$	2,7	
54	$20,4 \cdot 10^{-6}$	2,5	0,4	14	$1,62 \cdot 10^{-7}$	2,4	
84	$1,39 \cdot 10^{-6}$	1,0	0	19	$1,62 \cdot 10^{-8}$	2,8	
85	$1,39 \cdot 10^{-6}$	2,7	0,1	20	$1,0 \cdot 10^{-8}$	2,9	
86	$1,39 \cdot 10^{-6}$	2,8	0,8	22	$1,0 \cdot 10^{-8}$	3,0	
87	$1,39 \cdot 10^{-6}$	2,6	0,6	24	$1,59 \cdot 10^{-7}$	2,7	
88	$1,39 \cdot 10^{-6}$	2,9	0,9	25	$1,59 \cdot 10^{-7}$	3,1	1,4
90	$5,54 \cdot 10^{-7}$	2,7	0,05	26	$1,59 \cdot 10^{-7}$	3,1	2,2
91	$5,54 \cdot 10^{-7}$	2,7	0,05	28	$7,32 \cdot 10^{-8}$	3,1	2,3
92	$5,54 \cdot 10^{-7}$	2,6	0,05	30	$7,32 \cdot 10^{-8}$	3,1	1,8
93	$5,54 \cdot 10^{-7}$	2,6	0,05	32	$7,32 \cdot 10^{-8}$	3,3	2,1
94	$5,54 \cdot 10^{-7}$	2,6	0,5				
95	$5,54 \cdot 10^{-7}$	2,7	0,6				
96	$1,39 \cdot 10^{-7}$	2,7	0,3		moyenne	2,9	
97	$1,39 \cdot 10^{-7}$	2,7	0,2				
101	$5,5 \cdot 10^{-8}$	2,6	0,4				
102	$5,5 \cdot 10^{-8}$	2,8	0,05				
103	$5,5 \cdot 10^{-8}$	2,4	0,3				
31	$7,32 \cdot 10^{-8}$	2,6					
150	$9,24 \cdot 10^{-9}$	2,4	0,08				
150b	$9,24 \cdot 10^{-9}$	2,6	0,2				
151	$9,24 \cdot 10^{-9}$	2,6	0,4				
152	$9,24 \cdot 10^{-9}$	2,5	0,2				
	moyennes	2,55	0,3				

Tableau II-21. Courants IH1 et IH2 passant dans les filaments d'ionisation et d'évaporation pour qu'apparaissent les ions métaborate pour des masses différentes de bore à thermoioniser.

A une constante près, soit le potentiel d'ionisation du métaborate, nous pouvons écrire

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Re}} = e^{\frac{5,1 - I}{8,62 \cdot 10^{-5}}} \cdot \frac{1}{1640 + 273} = e^{\frac{5,1 - I}{0,165}}$$

et

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{W}} = e^{\frac{4,52 - I}{8,62 \cdot 10^{-5}}} \cdot \frac{1}{1250 + 273} = e^{\frac{4,52 - I}{0,131}}$$

Nous avons admis l'hypothèse que $I_{\text{Na}_2\text{BO}_2}$ est plus grand ou égal à I_{Sr} , mais nous pouvons sans trop nous avancer poser qu'il est inférieur au potentiel d'ionisation du bore (8,28 eV). Dans les cas limites, nous aurons

AU MAXIMUM

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Remax}} = e^{31,0 - \frac{5,96}{0,165}} = e^{31,0 - 36,1} = e^{-5,1} = 10^{-4,7}$$

et

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Wmax}} = e^{34,5 - \frac{5,96}{0,131}} = e^{34,5 - 45,5} = e^{-9,0} = 10^{-8,6}$$

AU MINIMUM

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Remin}} = e^{31,0 - \frac{8,28}{0,165}} = e^{31,0 - 50,2} = e^{-19,2} = 10^{-18,8}$$

et

$$\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Wmin}} = e^{34,5 - \frac{8,28}{0,131}} = e^{34,5 - 63,2} = e^{-28,7} = 10^{-28,3}$$

Dans le cas "minimum", le gain de thermoionisation dû à la température du filament de rhénium ou de tungstène vaut

$$\eta_{\text{min}} = \frac{\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Remin}}}{\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Wmin}}} = \frac{10^{-18,8}}{10^{-28,3}} = 4 \cdot 10^{+9}$$

et dans le cas "maximum"

$$\eta_{\text{max}} = \frac{\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Remax}}}{\left(\frac{n^+}{n_o}\right)_{\text{Wmax}}} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-8,6}} = 8 \cdot 10^{+3}$$

Ce gain est positif dans les deux cas, si bien que l'on peut considérer que le filament de rhénium est plus favorable que celui de tungstène pour la thermoionisation du bore. Pour la même intensité enregistrée, cela signifie une économie de bore évaporé sous forme neutre, donc la possibilité d'un amoindrissement plus faible de la prise en bore au cours de l'analyse.

Cependant, comme nous travaillons à haute température et avec une faible masse de bore sur le filament, il faut trouver un compromis entre $(n^+/n_o)_{\max}$ et la disparition de la substance (entre 100 et 1 ng) sous forme de vapeurs irrécupérables car elles sont pompées pour maintenir un vide suffisant dans l'appareil. Le filament de tungstène tiendrait partiellement compte de ces conditions puisque la température du filament est plus faible : mais partiellement, car $(n^+/n_o)_W$ diminue passablement par rapport à $(n^+/n_o)_{Re}$.

En plus du fait que la technique de thermoionisation à double filament évite les phénomènes que nous étudierons par la suite, elle permet de réaliser un meilleur équilibre thermique. Le filament d'ionisation peut être porté à assez haute température, tout en ne provoquant pas d'évaporation du corps à thermoioniser. Le filament d'évaporation sur lequel est déposée la prise peut être chauffé à la température minimum nécessaire à l'évaporation. Ainsi, techniquement, on peut obtenir $(n^+/n_o)_{\max}$.

2.6 Phénomènes de discrimination

2.6.1 Discrimination due à l'évaporation isotopique préférentielle lors de l'emploi d'un seul filament de thermoionisation

En parallèle avec la technique dite à double filament, nous avons étudié l'émission de l'ion $Na_2BO_2^+$ avec un seul filament de thermoionisation. Ces mesures avaient pour buts :

1. de déterminer le rapport isotopique du bore naturel
2. de déterminer la masse minimum de bore à déposer sur le filament pour obtenir un courant d'ions plus grand que 10^{-18} A, limite de détection de notre spectromètre de masse
3. de pouvoir comparer qualitativement l'émission thermoionique avec un filament et avec deux filaments.

Nous nous occuperons ici seulement du phénomène de discrimination qui pourrait se manifester dans la détermination des abondances isotopiques du bore naturel.

On réunit sous le terme de discrimination isotopique un ensemble d'effets qui caractérisent un enrichissement isotopique artificiel de l'échantillon. Les rapports isotopiques mesurés ne représentent plus le mélange original. C'est un artefact de mesure.

Lorsqu'un mélange isotopique est placé sur un filament porté à une température telle qu'il s'évapore et s'ionise, on peut constater un fractionnement isotopique, c'est-à-dire que l'on peut remarquer un courant d'ions légers proportionnellement plus élevé par rapport à la fraction de ceux-ci dans le mélange initial et un courant d'ions lourds proportionnellement plus élevé en fin de mesure que dans le mélange initial. Par un départ plus prononcé des isotopes légers au début de la mesure, on enrichit en isotopes lourds un mélange vers la fin de la mesure.

En principe, on détermine le facteur de discrimination - toujours au même moment après le début d'émission de l'ion étudié - en comparant le rapport isotopique mesuré à un rapport connu du même élément. Comme facteur de discrimination, Mc Mullen & Thode (43) préconisent pour chaque intensité un terme qui dépend de $1/\sqrt{m}$ où m est la masse de l'ion considéré, et ceci pour chaque élément. Mais avant chaque analyse d'autres rapports isotopiques, il faut faire des mesures qui permettent de dire si ce rapport déterminé pour le lithium est toujours valable.

2.6.2 Discrimination des masses sur le multiplicateur d'électrons secondaires

Le multiplicateur d'électrons secondaires est formé d'un ensemble de dynodes qui, au choc d'un électron, en libère un certain nombre d'autres vers la dynode suivante. Au haut de cet ensemble se trouve une dynode spéciale qui a pour tâche de convertir l'intensité du courant d'ions l'atteignant en un courant d'électrons (44).

Il convient d'attirer l'attention sur le fait que le nombre d'électrons secondaires produits par la dynode de conversion dépend de la masse, de la charge, de l'énergie et de la configuration électronique des ions qui y parviennent. Les théories relatives à ce sujet sont fort complexes et approximatives, si bien que l'on est réduit à faire une correction de discrimination de masse en utilisant d'abord un collecteur normal (sans multiplicateur d'électrons secondaires) puis à comparer le résultat de la mesure à celui donné par le multiplicateur d'électrons secondaires. D'une manière générale, on constate que les ions légers provoquent une émission d'électrons secondaires plus intense que les ions de m/e élevés. Ne pouvant pas tenir compte de chacun de ces facteurs, nous nous sommes vu contraints de déterminer le facteur de discrimination global, F_d .

2.6.3 Facteur de discrimination global F_d

Nous comparerons le rapport mesuré $RM = i_{88} / i_{89}$ au rapport théorique calculé au début de ce travail, $RM_t = 0,2472$. Nous donnons un ensemble de valeurs obtenues lors de la détermination du rapport isotopique $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ du bore naturel dans le tableau II-22, pour le cas d'une thermoionisation à simple filament de tungstène et dans le tableau II-23 dans le cas d'une thermoionisation à double filament (mesures témoin).

mesures		$\overline{RM}$	masse	$t. \overline{\sigma} \%$	Fd
no	nb	rapport $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+ / ^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$	bore(g)		
1	4	0,2469	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,74	0,9995
11a	11	0,2472	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,53	0,998
b	10	0,2447		0,56	1,085
c	13	0,2449		0,30	1,008
d	16	0,2453		0,48	1,006
e	22	0,2454		0,26	1,006
12a	9	0,2497	$1,26 \cdot 10^{-9}$	1,02	0,998
b	9	0,2495		2,33	0,989
c	10	0,2520		1,03	0,979
d	8	0,2496		1,24	0,988
14b	13	0,2496	$1,26 \cdot 10^{-9}$	6,05	0,988
c	8	0,2488		0,88	0,992
19a	15	0,2447	$1,59 \cdot 10^{-7}$	3,27	1,008
b	7	0,2462		2,19	1,002
c	7	0,2464		1,30	1,001
d	19	0,2506		1,36	0,984
e	24	0,2519		1,35	0,980

Tableau II-22. Mesures des rapports isotopiques i_{88}/i_{89} pour des masses de bore naturel de 10^{-5} à 10^{-9} gramme par thermoionisation à simple filament de tungstène. Le facteur de discrimination global Fd est égal à 1,00. $t. \overline{\sigma}$ est donné pour un seuil de probabilité P de 95 %. t est le t de Student.

Fd est défini comme étant le rapport $\frac{\text{rapport isotopique vrai}}{\text{rapport isot. expérimental}}$.

La valeur moyenne du rapport isotopique $\overline{RM}$ est de $0,248 \pm 1,2 \cdot 10^{-3}$ dans le cas de la thermoionisation à simple filament. Le facteur de discrimination global moyen vaut $1,00 \pm 0,01$. Nous n'aurons à tenir compte d'aucune correction si l'on effectue des analyses avec un seul filament. Dans le cas de l'analyse par thermoionisation avec deux filaments, la moyenne du rapport isotopique mesuré $\overline{RM}$ vaut :

$$\overline{RM} = 0,247 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (valeur de } t. \overline{\sigma} \text{ pour un seuil de probabilité de 95 \%)}$$

mesures no nb		$\overline{RM}$	filament	t. $\bar{\sigma}$ %
25a	13	0,2513	W	0,40
b	7	0,2447	W	0,41
26a	8	0,2490	W	1,45
b	14	0,2488	W	0,40
c	23	0,2435	W	0,58
d	20	0,2475	W	0,48
e	13	0,2464	W	0,49
f	9	0,2467	W	0,81
51a	34	0,2472	Re	1,62
b	7	0,2474	Re	1,30
c	18	0,2481	Re	1,60

Tableau II-23. Mesures des rapports isotopiques i_{88} / i_{89} pour des masses de bore naturel allant de 10^{-7} à 10^{-9} g par thermoionisation à double filament de tungstène ou de rhénium.

La valeur des écarts standard dans les deux cas est la même mais il faut s'attendre dans l'ensemble à avoir des résultats moins homogènes pour de petites masses de bore ionisé par ionisation thermique à simple filament : l'appauvrissement de la prise se faisant sentir rapidement et l'émission ionique étant généralement moins stable et plus difficile à obtenir que dans le cas de la technique à double filament.

Le fait que le facteur de discrimination vale 1 permet de faire arbitrairement des analyses isotopiques par thermoionisation à simple ou à double filament. Pour les raisons citées plus haut, il sera avantageux d'utiliser deux filaments. Mais il se pourrait qu'un peu de bore de la prise déposée sur le filament d'évaporation entre en contact avec le filament d'ionisation. Le courant d'ions sera alors composé d'un mélange (en proportions variables) de bore provenant du filament d'ionisation et de bore provenant du filament d'évaporation. Les rapports isotopiques mesurés gardent ainsi toute leur valeur, même si expérimentalement on ne peut déterminer l'origine de l'ion métaborate.

METHODES DE MESURE ET CALCUL DES RAPPORTS ISOTOPIQUES D'APRES LES SPECTROGRAMMES

3.1 Méthode de mesure des rapports isotopiques

Nous avons constaté au cours de notre étude qu'un grand nombre de mesures faites avec le spectromètre de masse ne pouvaient être exploitées car la décroissance des intensités i_{88} et i_{89} était trop prononcée et non linéaire. Ces spectres étaient souvent obtenus pour de faibles masses de bore pour lesquelles il est difficile de provoquer un courant d'ions intense. Nous nous sommes demandé comment utiliser ces spectres.

Nous allons examiner brièvement le cas des mesures idéales et des mesures courantes avant d'étudier la décroissance exponentielle du courant d'ions Na_2BO_2^+ .

3.1.1 Mesure idéale

Les conditions d'équilibre thermique sont respectées et le composé à thermoioniser l'est en quantité suffisante pour que l'échantillon ne s'appauvrisse pas. Les intensités des ions à mesurer restent constantes en fonction du temps (fig. III-1).

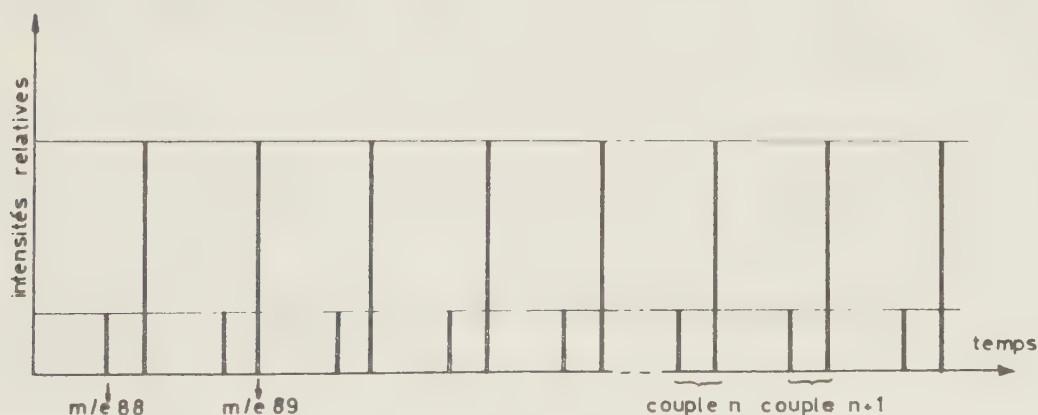


Fig. III-1. Emission idéale des ions $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ et $^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ en fonction du temps. Les conditions d'équilibre thermique sont parfaites.

On peut mesurer les intensités i_{88} et i_{89} de chaque couple et en calculer le rapport.

3.1.2 Mesure habituelle du rapport isotopique

Le haut potentiel d'ionisation du bore ou du borax et surtout les faibles masses utilisées font que l'on n'arrive que très rarement à maintenir le courant d'ions constant. Dans le cas d'une décroissance faible et quasi linéaire au cours du temps, on procède comme dans la figure III-2. Il faut connaître les intensités i_{88} et i_{89} d'un couple à un instant donné pour pouvoir en calculer le rapport. Pour cela, on rapporte l'intensité d'un des pics du couple - de celui situé au temps t_1 , par exemple, sur l'autre au temps t_2 - en traçant une droite coupant quelques couples et passant le plus possible au milieu des sommets des pics que l'on veut rapporter. Cette droite, parce qu'elle passe au mieux à travers les sommets d'un ensemble de pics, permet de faire une interpolation linéaire valable de l'intensité d'un pic à un temps donné situé entre deux temps où elle a été mesurée.

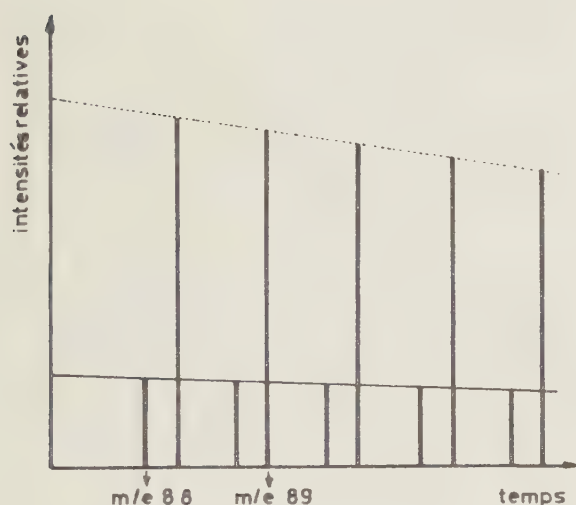


Fig. III-2a

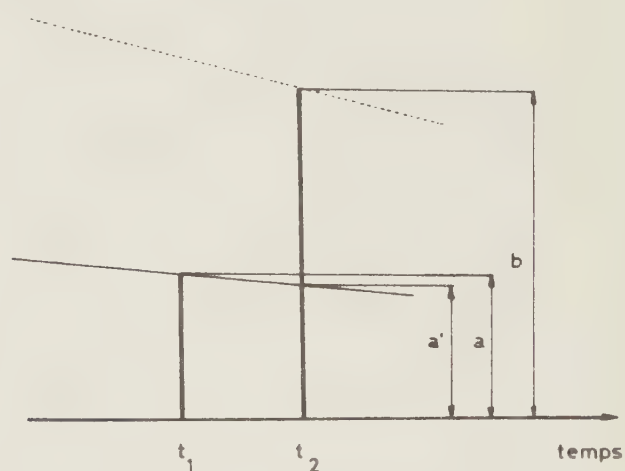


Fig. III-2b

La figure III-2a montre un ensemble de couples i_{88} et i_{89} dans le cas d'une décroissance habituelle, la figure III-2b donne un agrandissement d'un couple de mesure et la manière de rapporter l'intensité i_{88} du temps t_1 au temps t_2 .

a : intensité réelle de l'ion m/e 88 au temps t_1

b : intensité réelle de l'ion m/e 89 au temps t_2

a' : intensité rapportée du temps t_1 au temps t_2

pour l'ion m/e 88. $RM_1 = a'/b$.

3.1.3 Décroissance exponentielle de l'intensité du courant d'ions

Dans certains cas de déséquilibre thermique ou de courants d'ions faibles, des essais de représentation graphique - logarithme de l'intensité des ions en fonction du temps - nous ont montré que bien souvent la décroissance du flux d'ions obéissait à une loi du type

$$i = 10^{(b - a.t)}$$

où b est une constante et a représente la pente de la droite $\log i = b - a.t$, c'est-à-dire le taux de décroissance au cours du temps t du $\log$ de i .

Nous donnons à titre d'exemple la mesure 156 au moment où $I_{H1} = 3,0$ A et $I_{H2} = 0,7$ A. Nous avons reporté dans le graphique III-3 les intensités des courants d'ions i_{88} et i_{89} en fonction du temps; dans le graphique III-4, nous avons reporté le logarithme des intensités i_{88} et i_{89} en fonction du temps. La durée d'enregistrement n'a pas dépassé 5 min.

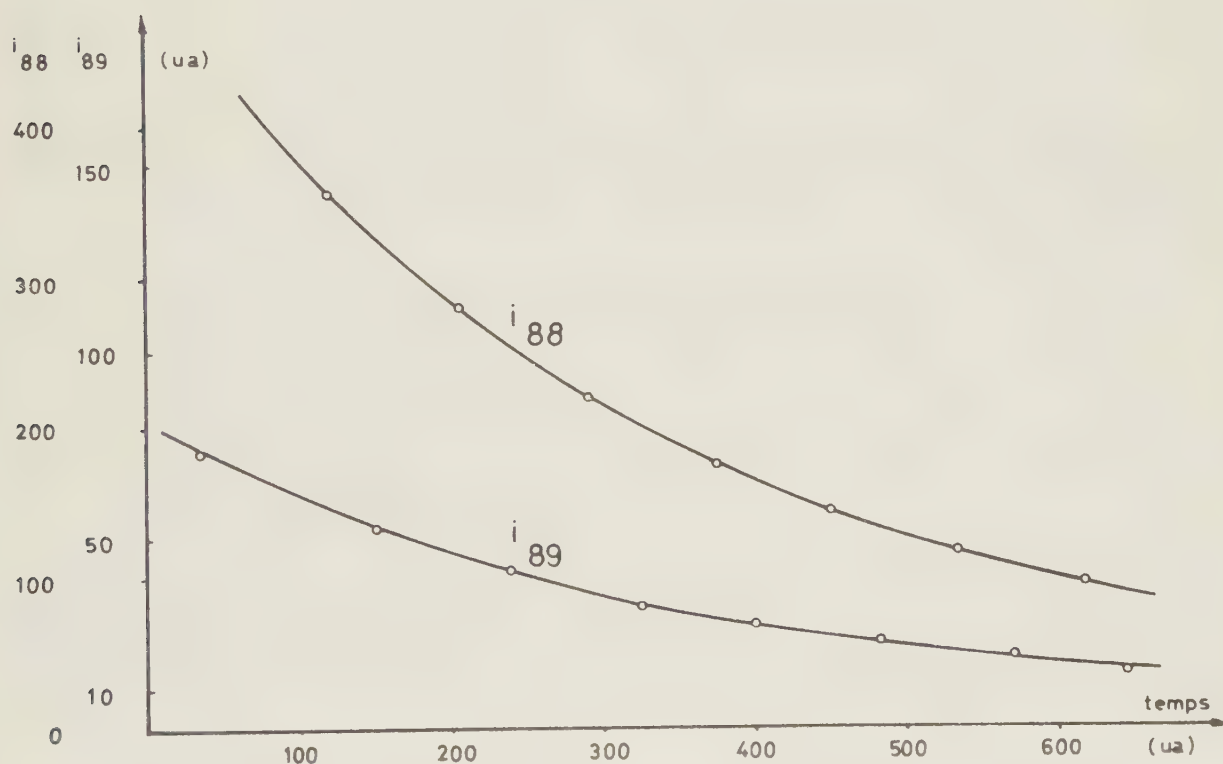


Fig. III-3. Décroissance des intensités i_{88} et i_{89} des ions $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ et $^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ en fonction du temps. Elle pourrait provenir de l'appauvrissement en bore du mélange déposé sur le filament d'évaporation ou de la rupture brusque de l'équilibre thermique.

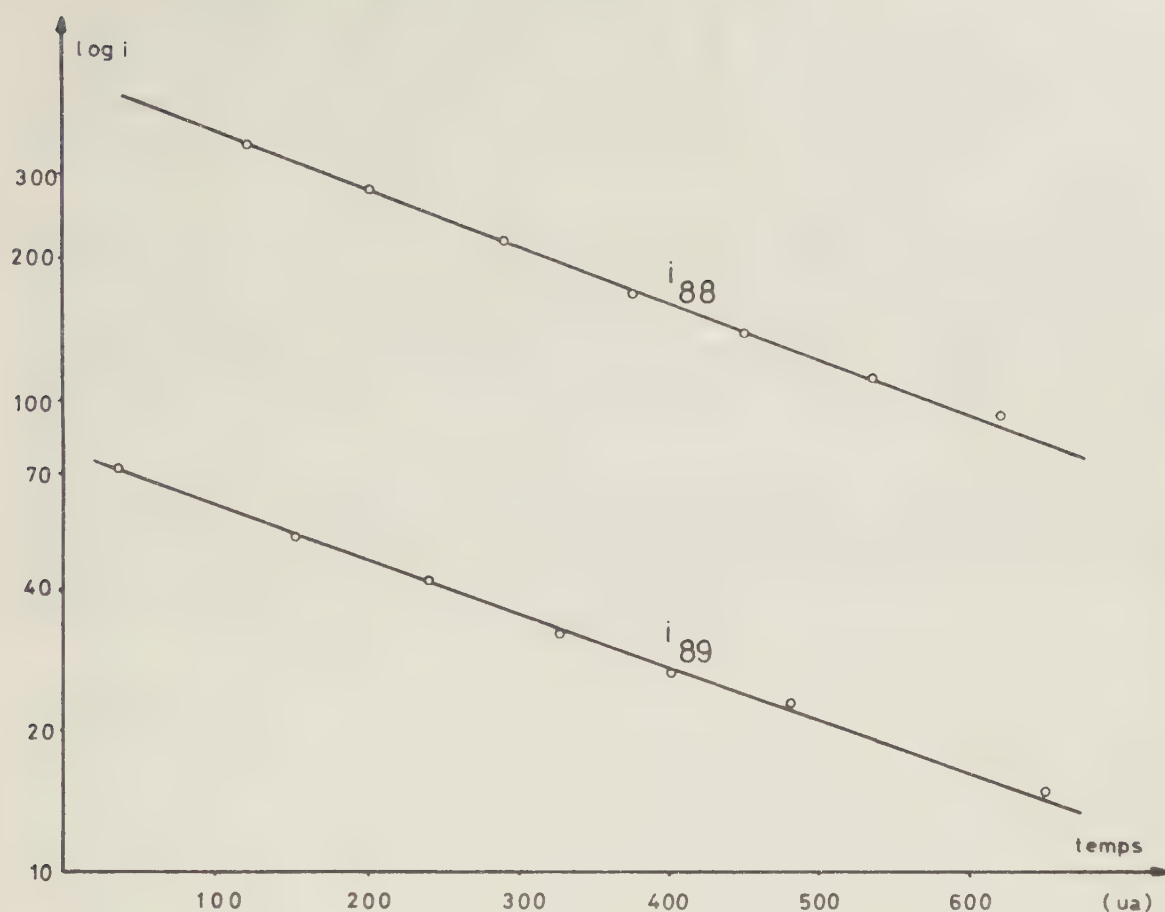


Fig. III-4. Décroissance de l'intensité des ions $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ et $^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ en fonction du temps.

Nous avons reporté les log de i_{88} et i_{89} en fonction du temps pour mettre en évidence un phénomène d'allure exponentielle.

La figure III-4 montre que graphiquement la décroissance des intensités peut être considérée comme exponentielle.

Ce phénomène étant prouvé, nous avons mis au point un programme permettant de calculer la droite de régression de l'équation

$$\log i_{88} = b - a \cdot t$$

ainsi que celle de

$$\log i_{89} = b' - a' \cdot t$$

Pour chaque point mesuré aux différents temps t de la courbe

$$\log i_{88} = b - a \cdot t,$$

nous calculons le rapport isotopique $^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+ / ^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$,

d'une manière analogue à la méthode de mesure décrite au § 3.1.2, puis le rapport moyen et son écart standard. Nous avons inclus dans ce programme la correction qu'il faut effectuer sur le rapport

$^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+ / ^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$ pour obtenir les abondances isotopiques

réelles de ^{10}B et de ^{11}B . Nous donnons à l'annexe no 1 le programme utilisé sur l'ordinateur IBM 1620, ainsi que les résultats de la mesure 156 (Tableau III-5). Ce programme a été introduit comme sous-routine dans le programme général de la détermination du rapport isotopique expérimental à partir des données sorties du spectromètre de masse (voir § 3.2.2).

Remarque : Lorsque la décroissance du courant d'ions est extrêmement prononcée, il n'est pas certain que la relation $\log i = f(t)$ soit linéaire. Le nombre de ces cas est si peu nombreux qu'il nous a paru inutile d'en faire l'analyse mathématique.

La figure III-6 donne une représentation du phénomène.

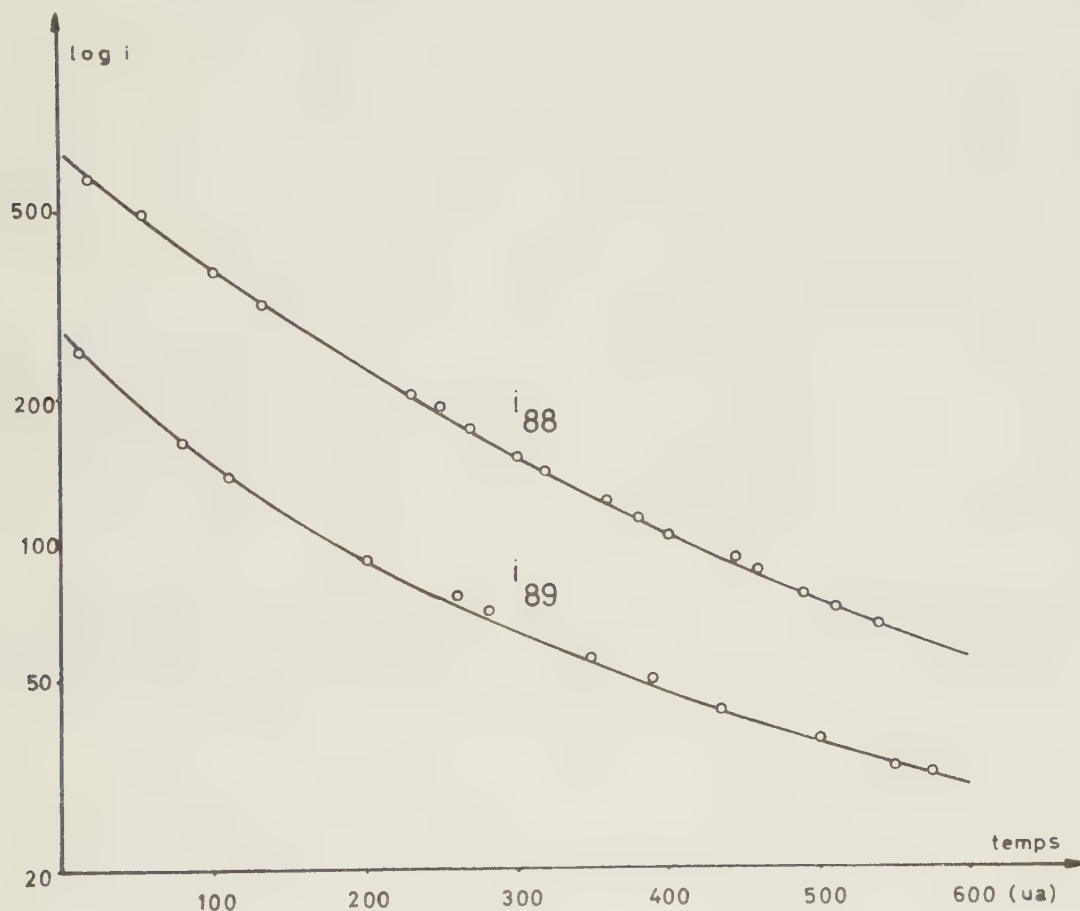


Fig. III-6. Cas d'une décroissance si rapide du courant d'ions qu'elle n'obéit plus à la régression exponentielle décrite ci-dessus. (mesure 188)

MESURE 156

DELTA(Y(T1))	T1(88)	Y1(88)	T2(89)	Y2(89)
6.037	120.0	354.0	30.0	73.0
6.001	203.0	200.0	151.0	53.0
5.963	290.0	216.0	233.0	42.0
5.927	373.0	171.0	326.0	32.0
5.894	450.0	141.0	400.0	27.0
5.858	535.0	114.0	462.0	23.0
5.823	619.0	96.0	649.0	15.0

SERIE 88

SERIE 89

PENTE	-2.645E-03	-2.572E-03
ORDONNEE A L'ORIGINE	6.160E-00	4.353E-00
ABSCISSE POUR Y = 0	2.328E+03	1.692E+03
COEFFICIENT DE CORRELATION	-.998	-.998
ECART STAND SUR COEFF CORREL	2.557E-02	2.473E-02
T(EXP)	-3.903E+01	-4.036E+01
ECART STANDARD SUR LA DROITE	2.972E-02	3.220E-02

RAPPORT MOYEN CORRIGE 108/113 (DELTA(Y))

5.956

ECART STANDARD SUR DELTA(Y)

2.911E-02

ERREUR RELATIVE SUR DELTA(Y) MOYEN

9.819E-01

Tableau III-5. Exemple de calcul des résultats - rapport mesuré, écart standard, etc. - pour les représentations graphiques des figures III-3 et III-4.

3.2 Méthode de calcul des spectres par ordinateur

3.2.1 Introduction

Lors d'une analyse, nous déterminons le plus possible de rapports isotopiques mais jamais plus de 50, pour se faire une idée de leur dispersion. On sait en effet que l'une des sources d'erreur principales provient de l'inhomogénéité isotopique du mélange bore naturel - bore traceur. Nous avons pu constater dans quelques mesures un changement important du rapport isotopique au cours du temps. La plus grande variation que nous ayons obtenue dans la mesure de RM d'un mélange est sa chute de 17 à 12 (mesure 500), le rapport isotopique du traceur RT vaut 26,74 et le rapport isotopique du bore naturel RN vaut 0,2472. Il est donc nécessaire d'obtenir un écart standard sur la moyenne mesurée qui soit très petit, de l'ordre de 1 à 2 % de RM au maximum.

La mesure manuelle de chacun des pics comme nous l'avons décrite dans le paragraphe précédent a pu être améliorée : l'emploi d'une règle graduée a été abandonné parce qu'il était cause de trop fréquentes erreurs de lecture. Il a été remplacé par un dispositif semi-automatique donnant directement la valeur mesurée en volts sur un multimètre digital Philips 2470. Le principe en est simple : une réglette mobile par rapport à un socle entraîne avec elle un potentiomètre variable relié lui-même à une source de courant stabilisé. On mesure avec le multimètre la chute de tension provoquée par la variation de résistance du potentiomètre. Le circuit est conçu de façon telle que les tensions lues sur le multimètre correspondent aux tensions enregistrées par le spectromètre de masse. La figure III-7 donne le schéma bloc de l'appareil de mesure.

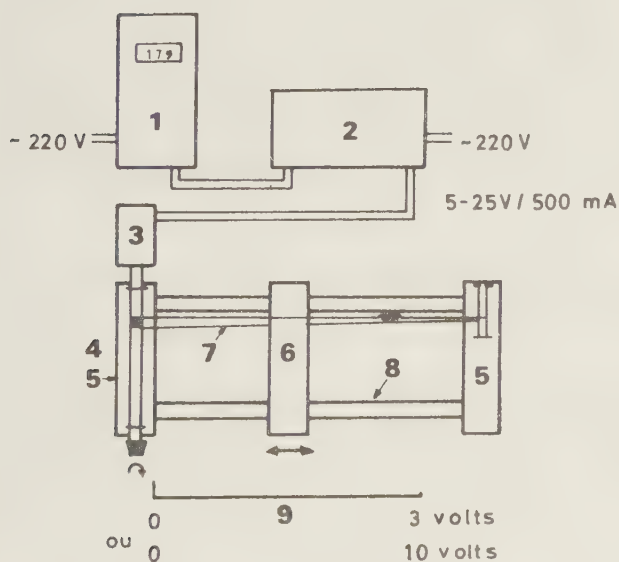


Fig.III-7. Schéma bloc de l'appareil de mesure des spectres.

1. multimètre digital
2. source de courant stabilisé 5-25 V/500 mA
3. potentiomètre variable de 30 k Ω
4. règle de mesure
5. socle, partie sur laquelle sont montés le potentiomètre et le dispositif d'entraînement de la réglette mobile
6. réglette mobile
7. câble en nylon transmettant le mouvement de la réglette au potentiomètre
8. rails guidant la réglette
9. échelle de mesure.

3.2.2 Calcul du rapport mesuré RM

L'étude statistique d'un spectre de thermoionisation comprend toujours le calcul du rapport moyen $\overline{RM}$ et de sa variance puis l'élimination des valeurs aberrantes. Elle est suivie par le calcul de la quantité de bore dosée, avec les limites inférieures et supérieures prises pour $t \cdot \overline{\sigma}$ où t est le t de Student pris pour un seuil de probabilité de 95 %. Nous avons confié cette étude de routine à l'ordinateur CDC 3800 de l'Etat de Genève.

Nous allons décrire le programme que nous avons élaboré. Considérons un spectrogramme. Pour différents courants de chauffage, nous obtiendrons des intensités plus ou moins grandes et décroissantes - très rarement le contraire - des courants d'ions i_{88} et i_{89} au cours du temps. Nous aurons donc plusieurs séries ou sous-ensembles de pics m/e 88 et m/e 89 constituant l'ensemble des pics de la mesure.

La mesure 290 (blanc de microdiffusion de 32,1 ng de bore traceur) est constituée par quatre sous-ensembles. Le premier comprend 4 mesures de couples $i_{88} - i_{89}$ pour un courant IH1 de 2,20 A et IH2 de 0,05 A;

le deuxième, 27 couples (IH1 2,20 A, IH2 0,12 A); le troisième, 7 couples (IH1 2,25 A, IH2 0,15 A) et le dernier, 4 couples (IH1 2,35 A, IH2 0,15 A).

Chaque valeur des couples de chaque sous-ensemble est donnée à l'ordinateur sous forme de cartes perforées. Celui-ci les met en mémoire et calcule tous les rapports mesurés correspondants RM_i , la moyenne de RM_i de chaque sous-ensemble, l'écart type et l'écart type moyen.

On appelle alors une sous-routine qui va éliminer les valeurs aberrantes. Nous avons considéré que toute valeur sortant des limites $\pm t \cdot \sigma$ - où σ est l'écart type pour une valeur individuelle - pouvait être éliminée. Le t de Student peut être pris pour une probabilité de 95 ou 99 % selon les cas. Si aucune valeur n'est éliminée on passe au calcul du $\overline{RM}$ du deuxième sous-ensemble. Si une valeur est éliminée (c'est le cas pour le deuxième sous-ensemble de la mesure 290), l'ordinateur recommence le calcul de $\overline{RM}$ pour le sous-ensemble. Et ainsi de suite jusqu'au dernier sous-ensemble. A ce moment, l'ordinateur calculera le $\overline{RM}$ de l'ensemble et fera les mêmes opérations que pour chaque sous-ensemble. On fait imprimer les résultats de chaque ensemble et les résultats de l'ensemble pour pouvoir décèler le cas échéant des fautes dans la mesure des i_{88} et i_{89} .

Remarque : une sous-routine choisit en fonction du nombre de mesures n , le t de Student convenable. Pour toute valeur de $n > 30$, on assimile t_n à t_{30} .

On effectue ensuite le calcul de la quantité de bore dosée ainsi que des quantités inférieure et supérieure déterminées pour un écart standard moyen de plus ou moins $t \cdot \overline{\sigma}$.

La mesure 290 donne comme résultats :

1er sous-ensemble : $\overline{RM} = 21,4 \pm 20,5 \%$, 4 mesures

2e sous-ensemble : $\overline{RM} = 20,3 \pm 1,17 \%$, 26 mesures, 1 éliminée

3e sous-ensemble : $\overline{RM} = 21,78 \pm 0,23\%$, 7 mesures

4e sous-ensemble : $\overline{RM} = 21,9 \pm 1,38\%$, 4 mesures

ENSEMBLE $\overline{RM} = 20,81 \pm 1,38\%$ (valeur de $t.\bar{\sigma}$ relatif
95 % de probabilité)

quantité de bore naturel dosé QBN 0,45 ng

quantité inférieure de bore QBINF 0,42 ng

quantité supérieure de bore QBSUP 0,47 ng

Nous donnons à l'annexe 2 le programme utilisé tout au long de nos travaux. Le programme présenté permet encore de sortir sous forme de cartes perforées les résultats finals et les résultats des sous-ensembles. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, ces cartes comprennent nombre d'autres renseignements sur l'analyse.

Remarque : nous avons établi un autre programme annexe permettant d'introduire dans le programme ci-dessus les valeurs trouvées pour les cas des régressions exponentielles. Nous n'en donnerons pas le détail ici.

3.3 Stockage des expériences sur cartes perforées

La spectrométrie de masse étant une méthode analytique, demandant passablement de temps et les expériences étant coûteuses, nous avons stocké le résultat de chaque mesure sur carte perforée afin de pouvoir manipuler l'ensemble des résultats et d'essayer d'analyser l'ensemble des mesures faites (étude de l'influence des impuretés qui pourraient contaminer la mesure du rapport isotopique du traceur, étude de la variation de l'erreur en fonction du rapport mesuré, etc.). La disposition des emplacements de chaque rubrique adoptée sur les cartes perforées a été faite de la manière suivante : voir tableau III-8.

COLONNES	SYMBOLES	FORMAT	DENOMINATION
1 à 4	APME	A4	numéro de la mesure
5 à 12	QBT	F8. 3	masse de bore traceur (ng)
13 à 20	QBN	F8. 3	masse de bore naturel sur le filament avec ou sans traceur (ng)
21 à 34	QBND0	E10. 3	masse de bore naturel dosé calculée par l'ordinateur (ng)
35 à 42	SC	F8. 1	masse de soude caustique mise sur le filament (ng)
43 à 50	GLY	F8. 1	masse de glycérine mise sur le filament (ng)
51 à 58		8X	espace libre sur les cartes perforées pour la masse d' une autre espèce chimique utilisée comme activateur et dont la nature serait codifiée dans A
59 à 66	RMES	F8. 1	rapport intensité ^{10}B /intensité ^{11}B mesuré par spectrométrie de masse
67 à 72	EREL	F6. 3	déviati0n standard relative, avec 95 % de probabilité, sur le rapport mesuré t. $\overline{\sigma}$ (%)
73 à 75	A	F3. 1	codification du genre d'analyse
76 à 80	REM	A5	remarque

Tableau III-8. Classement des différentes rubriques d'une analyse sur carte perforée avec les symboles utilisés.

Codification de A :

- 0.0 solutions diluées, prises de l'ordre du millilitre avec concentration à une goutte pour la mettre sur le filament d'évaporation.
- 1.0 solutions concentrées. On en fait une prise de 1,7 μ l qu'on dépose sur le filament.
- 2.0 analyse avec pesée d'un échantillon à doser.
- 4.0 émission en très forte décroissance, mesure du rapport isotopique effectuée selon une régression linéaire du logarithme de l'intensité des ions en fonction du temps.
- 5.0 microdiffusion d'une masse QBN de bore avec récupération directe sur le filament.
- 5.1 microdiffusion d'une masse QBT de bore avec récupération directe sur le filament.
- 6.0 microdiffusion d'une masse QBN de bore dans une cuve en téflon avec concentration en présence de soude caustique et de glycérine.
- 6.1 blanc de microdiffusion dans les conditions de 6.0.
- 7.0 dosage avec séparation par microdiffusion.

LA DILUTION ISOTOPIQUE APPLIQUEE AU BORE

4.1 Principe de la dilution isotopique

Les conditions d'émission d'ions par thermoionisation sont telles que l'on ne peut pas mesurer des courants d'ions proportionnels aux masses de bore à doser.

Nous avons vu dans le paragraphe 2.5.2.2.2 que l'émission de l'ion Na_2BO_2^+ avait lieu à une température élevée. Si cette température est à peu près reproductible, il n'en est rien de l'intensité du courant d'ions métaborate. Il suffit d'une légère couche d'oxyde sur les plaques d'extraction de l'unité (Fig. II-4), d'une position du filament différente d'une analyse à l'autre - la soudure des filaments est faite à main levée sur les supports et ceux-ci peuvent être légèrement bombés, tordus, etc. - de telle sorte que le courant d'ions peut varier d'un facteur 100 pour une même masse de bore. Les fluctuations peuvent encore augmenter quand la matrice renfermant le bore change de forme et de volume.

S'il est difficile de mesurer l'intensité d'un courant d'ions, il est par contre facile, à un moment donné, de déterminer les intensités relatives des différents ions entre eux, notamment des isotopes d'un même élément.

La dilution isotopique est basée sur le fait que si l'on ajoute à une masse inconnue d'un composé de concentrations isotopiques relatives connues une masse connue de traceur, on peut déterminer la masse inconnue après avoir mesuré la composition isotopique du mélange. Dans la quasi totalité des cas, on choisit deux isotopes dont les abondances relatives sont significativement différentes dans le traceur et dans le composé naturel.

4.2 Démonstration de l'équation de la dilution isotopique

Le détecteur des courants d'ions n'enregistre que des variations de tension : il est incapable de différencier les espèces d'ions les ayant produites. Il enregistre avec une même sensibilité l'intensité de l'ion

m/e 88 ($\text{Na}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$) et celle de l'ion de masse m/e 89 ($\text{Na}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ et $\text{Na}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$).

Soient RM, le rapport isotopique mesuré lors d'une analyse quelconque pour les intensités relatives i_{10} et i_{11} provenant des abondances isotopiques relatives de ^{10}B et ^{11}B ,

X, le nombre d'atomes de bore naturel contenus dans le mélange (ou récoltés sur le collecteur du spectromètre de masse),

Y, le nombre d'atomes de bore traceur contenus dans le mélange.

Soient A_N^{10} et A_N^{11} , les abondances isotopiques relatives de ^{10}B et ^{11}B naturel, exprimées généralement en %,

A_T^{10} et A_T^{11} , les abondances isotopiques relatives de ^{10}B et ^{11}B traceur.

Le rapport mesuré RM est donné par la formule

$$\text{RM} = \frac{X \cdot A_N^{10} + Y \cdot A_T^{10}}{X \cdot A_N^{11} + Y \cdot A_T^{11}} \quad \text{IV(1)}$$

d'où

$$X = Y \cdot \frac{A_T^{10} - \text{RM} \cdot A_T^{11}}{\text{RM} \cdot A_N^{11} - A_N^{10}} \quad \text{IV(2)}$$

Si l'on remplace X et Y par x et y, les masses du bore naturel et du bore traceur - x est l'inconnue - on obtient

$$x = y \cdot \frac{A_T^{10} - \text{RM} \cdot A_T^{11}}{\text{RM} \cdot A_N^{11} - A_N^{10}} \cdot \frac{m_{\text{BN}}}{m_{\text{BT}}} \quad \text{IV(3)}$$

où m_{BN} est la masse atomique relative du bore naturel et m_{BT} , la masse atomique relative du bore traceur.

Mais la masse atomique du bore naturel est donnée par

$$m_{\text{BN}} = {}^{11}\text{B} \cdot A_N^{11} + {}^{10}\text{B} \cdot A_N^{10}$$

où la masse de ^{10}B est de 10 et celle de ^{11}B , de 11

$$m_{\text{BN}} = 11 \cdot A_N^{11} + 10 \cdot A_N^{10} \quad \text{IV(4)}$$

D'une manière analogue, on a

$$m_{\text{BT}} = 11 \cdot A_T^{11} + 10 \cdot A_T^{10} \quad \text{IV(5)}$$

En introduisant ces valeurs dans l'expression donnant la valeur de x

$$x = y \frac{10 \cdot A_N^{11} \cdot A_T^{10} - 11 \cdot RM \cdot A_T^{11} \cdot A_N^{11} + 10 \cdot A_N^{10} \cdot A_T^{10} - 10 \cdot RM \cdot A_N^{10} \cdot A_T^{11}}{11 \cdot RM \cdot A_N^{11} \cdot A_T^{11} - 11 \cdot A_N^{10} \cdot A_T^{11} + 10 \cdot RM \cdot A_N^{11} \cdot A_T^{10} - 10 \cdot A_N^{10} \cdot A_T^{10}}$$

IV(6)

En divisant numérateur et dénominateur par $A_N^{11} \cdot A_T^{11}$ et en posant

$$RN = \frac{A_N^{10}}{A_N^{11}} \quad \text{où RN est le rapport isotopique } {}^{10}\text{B}/{}^{11}\text{B} \text{ du bore naturel}$$

IV(7)

$$RT = \frac{A_T^{10}}{A_T^{11}} \quad \text{où RT est le rapport isotopique } {}^{10}\text{B}/{}^{11}\text{B} \text{ du bore traceur,}$$

IV(8)

on a

$$x = y \frac{11 \cdot RT + 10 \cdot RN \cdot RT - 11 \cdot RM - 10 \cdot RN \cdot RM}{11 \cdot RM + 10 \cdot RT \cdot RM - 11 \cdot RN - 10 \cdot RN \cdot RT}$$

qu'on peut écrire

$$x = y \frac{(RT - RM)}{(RM - RN)} \cdot \frac{(10 \cdot RN + 11)}{(10 \cdot RT + 11)}$$

IV(9)

N'entrent dans cette équation que des rapports isotopiques RM, RN, RT et la masse de traceur y.

Dans la suite de notre travail, pour des raisons de programmation, nous désignerons x - la quantité de bore naturel par QBN et y - la quantité de bore traceur par QBT.

4.3 Calcul de la quantité QBN par ordinateur

Le programme que nous présentons ici permet de calculer la masse QBN de bore inconnue et dosée, connaissant QBT et RM. Nous calculons non seulement la valeur de QBN, mais encore les masses limites supérieures et inférieures données par $\pm t \cdot \bar{\sigma}$ (t : t de Student pour un seuil de probabilité de 95%).

Les symboles utilisés dans le programme sont les suivants :

NBMES	nombre de mesures, nombre de séries de calculs à effectuer
RT, RN	rapports isotopiques du bore traceur et du bore naturel
APME	numéro de la mesure
QBT	masse de bore traceur
QBN	masse de bore naturel
RMES	rapport mesuré
EREL	déviati on standard relative, donnée pour $t.\bar{\sigma}$ effectuée sur la mesure du rapport isotopique
QBSUP	masse de bore naturel mesurée avec $RMES + t.\bar{\sigma}$
QBINF	masse de bore naturel mesurée avec $RMES - t.\bar{\sigma}$

Remarque : Le programme de l'annexe 3 a été introduit comme sous-routine dans le programme général de la détermination du rapport expérimental d'après le spectrogramme de masse. Voir § 3.2.2 et annexe 2.

4.4 Mesures expérimentales des abondances isotopiques du bore naturel et du bore traceur

4.4.1 Bore naturel

Nous avons pris jusqu'ici comme donnée sûre les rapports isotopiques du bore cités dans la littérature. Or, d'après Rankama (14), il s'avère que le rapport isotopique du bore naturel varie selon les endroits où les échantillons ont été récoltés, de

$$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B} : 0,2155 \quad \text{à} \quad ^{10}\text{B} / ^{11}\text{B} : 0,2341,$$

données aussitôt réfutées par la plus grande majorité des auteurs qui prétendent à une stabilité absolue de ce rapport. Nous avons vérifié le rapport isotopique du bore dans les échantillons d'acide borique que nous utilisons pour préparer nos solutions de bore naturel. Il est prudent de s'assurer de la valeur de RN avant chaque analyse d'un corps de composition isotopique douteuse en bore.

Dans le tableau IV-1, nous donnons les masses de bore mises sur les filaments, la technique utilisée et le rapport mesuré RN.

Mode opératoire

Pour chaque détermination, on ajoute à une prise de 2 ml d'acide borique Merck pro analysi de concentration donnée, 2 ml d'une solution renfermant de la soude caustique et de la glycérine en rapport molaire 1 : 1. La soude caustique neutralise l'acide borique et peut être mise en un excès plus ou moins important. Après une vigoureuse agitation dans un flacon en polyéthylène, on pipette 1,7 μl de ce mélange et on le dépose sur le filament d'ionisation ou d'évaporation.

mesures	RN $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	t. $\bar{\sigma}$ 95 % P	nb de RM expéri- mentaux	masse bore sur filam. (ng)	filaments nb et nature	étuvage
1	0,2469	0,74	4	$3,5 \cdot 10^{-5}$	1 en W	non
11	0,2455	0,43	72	$6,0 \cdot 10^{-7}$	1 en W	non
12	0,2502	1,4	36	$1,3 \cdot 10^{-9}$	1 en W	oui
14	0,2492	4,0	21	$1,3 \cdot 10^{-9}$	1 en W	non
19	0,2490	1,5	93	$3,8 \cdot 10^{-8}$	1 en W	non
25	0,2480	0,40	20	$1,6 \cdot 10^{-7}$	2 en W	oui
26	0,2469	0,61	87	$1,6 \cdot 10^{-7}$	2 en W	non
28	0,2464	0,52	35	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en W	non
29	0,2485	0,51	21	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en Re	oui
30	0,2468	0,83	25	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en W	non
31	0,2470	0,47	14	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en Re	non
32	0,2453	0,55	93	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en W	non
33	0,2483	1,3	26	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en Re	non
36	0,2453	1,4	28	$1,8 \cdot 10^{-8}$	2 en Re	non
37	0,2470	1,1	26	$1,8 \cdot 10^{-8}$	2 en Re	non
41	0,2495	1,0	45	$7,3 \cdot 10^{-8}$	2 en W	oui
43	0,2488	2,4	32	$6,7 \cdot 10^{-9}$	2 en W	oui
44	0,2492	0,36	51	$1,8 \cdot 10^{-8}$	2 en W	oui

Tableau IV-1. Relevé des mesures ayant servi à déterminer le rapport isotopique du bore naturel.
RN = 0,247.

Le tableau ci-dessus, nous indique que le rapport isotopique du bore naturel peut encore être mesuré pour des masses de l'ordre de 1 à 5 ng. Cependant, le nombre des essais infructueux est plus élevé que pour de grandes masses.

Le rapport isotopique moyen du bore naturel, toutes corrections faites, est donné par

$$RN = i_{10}/i_{11} = 0,247 \pm 0,28 \%$$

où l'écart standard moyen est donné pour un seuil de probabilité de 95 %.

La composition isotopique centésimale du bore naturel est la suivante:

$$^{10}\text{B} \quad 19,81 \% \qquad \qquad \qquad ^{11}\text{B} \quad 80,19 \%$$

4.4.2 Effets de mémoire

Pour nous assurer qu'aucun effet de mémoire ne se manifestait, nous avons effectué les expériences suivantes: nous déposons des masses variables de soude et de glycérine sur un filament de tungstène ou de rhénium mais toujours dans le rapport molaire 1:1 (sauf pour la mesure 15). Nous essayons alors de détecter le spectre du bore sans jamais y parvenir. Seul le strontium apparaît en fin de mesure quand $I_{H1} = 3,5 \text{ A}$. Les filaments ont toujours été étuvés et chaque mesure du tableau IV-2 a été intercalée entre deux mesures de rapport isotopique du bore naturel.

Mesures	SC (μg)	GLY (μg)	Filament	Commentaires
15	353	4750	1 en W	Emission de Sr^+ pour $I_{H1} = 3,5 \text{ A}$
17	45,6	104	1 en W	Emission de Sr^+ en fin de mesure
35	49	114	2 en Re	Aucun ion Na_2BO_2^+
40	102	232	2 en W	Sr^+ apparaît en fin de mesure
42	102	232	2 en W	Apparition des ions m/e 88, 89, 90, 91 mais jamais dans un rapport convenable pour Na_2BO_2^+ . L'intensité totale de ces ions est de 1,5 mV pour $I_{H1} : 4,1 \text{ A}$ et $I_{H2} : 0,3 \text{ A}$.

Tableau IV-2. Etude des effets de mémoire. Quelles que soient les conditions d'analyse, il a été impossible d'obtenir l'ion métaborate. Le strontium, par contre, apparaît souvent en fin de mesure. GLY = masse de glycérine, SC = masse de NaOH, filament: nombre et nature des filaments.

La figure IV-3 montre l'apparition de l'ion Sr^+ pour un courant de chauffage de 3,5 A. La présentation du spectre est inhabituelle. Nous avons effectué un enregistrement au cours du temps sur les sommets des pics m/e 88 et m/e 86.

Le fait qu'à aucun moment, on ne puisse détecter l'ion Na_2BO_2^+ dans un mélange de soude et de glycérine de plus de 100 μg de soude caustique et de 200 μg de glycérine indique qu'il y a moins de 1 o/o de bore dans ce mélange. Nous verrons plus loin quelle sera l'influence du bore contenu dans le mélange soude-glycérine sur le traceur.

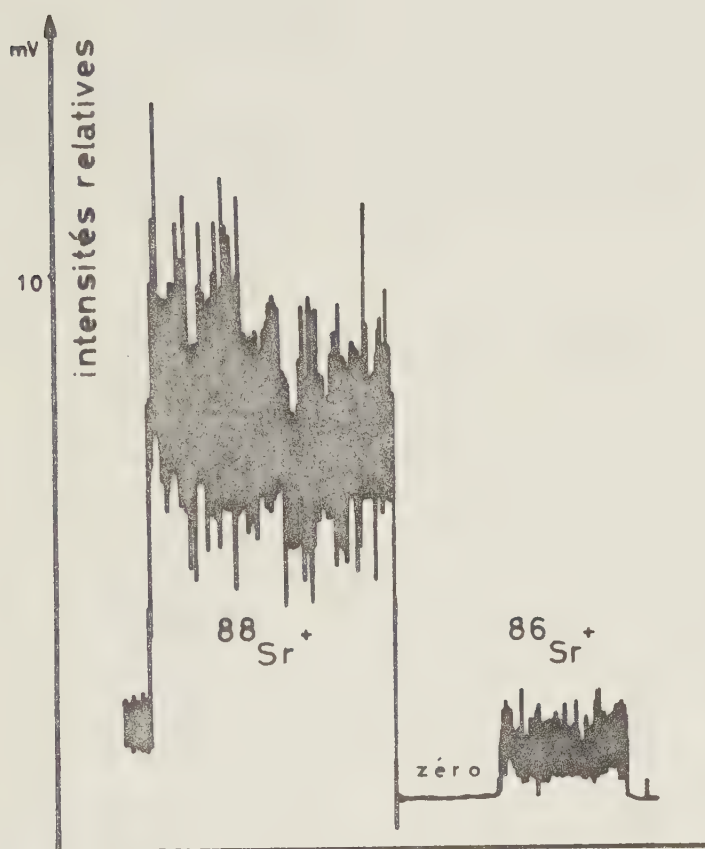


Fig. IV-3. Etude des effets de mémoire. Apparition de $^{86}\text{Sr}^+$ et $^{88}\text{Sr}^+$ à la fin de la mesure 15, pour IH1 de 3,5 A. Le spectre a été obtenu en enregistrant le courant d'ions $^{88}\text{Sr}^+$ durant un certain temps, puis le courant de $^{86}\text{Sr}^+$.

4.4.3 Mesure du rapport isotopique du traceur

Le traceur que nous avons utilisé au cours de ce travail a été fourni par OAK RIDGE National Laboratory, exploité par Union Carbide Corporation. Une analyse approximative de la composition isotopique est jointe au certificat d'origine. Toutefois, comme elle peut varier d'un standard à l'autre, nous avons jugé opportun de mesurer RT.

Comme dans le cas de la détermination du rapport isotopique du bore naturel, nous avons pris différentes masses de traceur enrichi en ^{10}B à environ 95 % et mesuré le rapport $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$. Les masses de bore mises sur le filament ont toujours été traitées par une quantité (au minimum stoechiométrique) d'un mélange équimoléculaire de soude caustique et de glycérine. Dans le tableau IV-4, nous donnons les conditions de mesure du rapport isotopique RT du traceur. Par la suite, nous avons encore eu l'occasion de faire de nombreuses autres déterminations - pour voir si les solutions de traceur n'étaient pas contaminées, par exemple - qui correspondent avec la valeur que nous avons déterminée.

mesures	RT' i_{88}/i_{89}	$\overline{\text{RT}}$ i_{10}/i_{11}	t. $\bar{\sigma}$ %	nb de mesures	masse traceur (g)	nb et nature filaments
52a	26,122	26,470	2,45	27	$5,21 \cdot 10^{-7}$	2 en Re
b	26,069		0,84	27		
c	25,768		1,66	32		
d	25,864		1,34	27		
53a	26,133	26,685	2,14	32	$5,21 \cdot 10^{-7}$	2 en Re
b	26,168		2,14	55		
c	26,189		2,05	16		
54a	26,729	27,047	1,63	36	$2,62 \cdot 10^{-6}$	2 en Re
b	26,262		0,89	34		
c	26,228		1,02	42		
d	26,828		2,34	35		

Tableau IV-4. Valeurs des mesures ayant servi à la détermination du rapport isotopique du traceur.

Le rapport isotopique moyen RT' (i_{88}/i_{89}) vaut

$$\text{RT}' = 26,22 \pm 0,095$$

$$(P : 95 \%)$$

Le rapport isotopique du bore traceur RT,

$$\text{RT} = 26,74 \pm 0,73 \%$$

$$(P : 95 \%)$$

Les abondances isotopiques relatives valent :

^{10}B	96,26 %
^{11}B	3,74 %

La masse atomique relative du bore traceur m_{BT}

$$m_{BT} = \frac{96,26 \cdot 10,013}{100} + \frac{3,74 \cdot 11,009}{100} = 10,05$$

Dans tous les cas de dosage avec pesée d'acide borique traceur, il faudra tenir compte de la masse atomique de 10,05.

4.4.4 Influence du bore naturel contenu dans la soude caustique et la glycérine sur le rapport isotopique du traceur

Le mélange équimoléculaire soude caustique-glycérine contient probablement une certaine quantité de bore comme impureté. Nous nous devons de montrer dans quelle mesure les résultats peuvent être faussés par celle-ci. Nous n'avons aucun moyen de dosage direct du bore contenu dans la soude caustique pro analysi Merck, ni de celui contenu dans la glycérine de même spécification si nous voulons respecter les conditions d'émission énoncées au début de notre travail. C'est pourquoi nous nous sommes contentés de déterminer l'influence globale du mélange. Le but que nous nous sommes fixé était de comparer la variation du rapport du traceur au rapport R,

$$R = \frac{\text{masse de soude-glycérine}}{\text{masse de bore traceur}}$$

pour une masse de soude-glycérine constante. R est calculé par rapport à la soude. Nous déposons des masses de soude caustique de 2,56 μg et de glycérine de 5,90 μg sur le filament d'évaporation avec la masse de bore traceur QBT adéquate.

Nous donnons au tableau IV-5 le résumé de ces expériences. Nous constatons qu'il y a une légère tendance à la baisse de la valeur de RT lorsque le rapport R augmente. Ces renseignements ne permettent toutefois pas de tracer une courbe $RT = f(R)$ suffisamment précise pour extrapoler jusqu'à la valeur $R = 1$ pour laquelle nous obtenons le rapport isotopique du traceur le plus probable. Nous avons ainsi la satisfaction de ne pas trouver des masses de bore dosées inférieures à 0.

Nous remarquons cependant que la masse de -0,42 ng est une valeur largement comprise dans la dispersion des rapports mesurés et que cette masse est extrêmement petite par rapport à une masse de bore traceur de 1,3 μg . Il nous manquait donc un certain nombre de résultats pour pouvoir tracer une courbe digne de ce nom.

C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode d'analyse des résultats permettant de prendre en considération l'ensemble des mesures qui correspondent aux critères que nous nous sommes fixés, c'est-à-dire toutes les mesures ayant été effectuées sur des mélanges soude caustique-glycérine (rapport stoechiométrique 1:1) et de traceur.

Lors de mesures avec des solutions très diluées, le risque de contamination est assez faible. C'est pourquoi nous avons comparé des rapports R où les masses de soude-glycérine étaient variables.

nb analyses	$\overline{RM}$	R	QBT (ng)	nb de RM mesurés	QBN (ng)
6	26,923	1,96	1300	241	- 0,42
6	26,920	4,91	521	154	- 0,16
4	26,501	19,6	130	85	+ 0,05
4	26,166	49,1	52,1	70	+ 0,06

Tableau IV-5. Influence du bore naturel, contamination de la soude caustique et de la glycérine, sur le rapport isotopique du traceur pour 2,56 μg de soude et 5,90 μg de glycérine déposés sur le filament d'évaporation. QBT : masse de bore traceur, QBN : masse de bore naturel dosée, RM : rapport isotopique mesuré i_{10}/i_{11} .

4.4.4.1 Description du programme de tri des données

Un programme de triage des données a été mis au point pour être utilisé sur l'ordinateur CDC 3800. Toutes les mesures et les conditions de mesure sont fournies à la machine. Elle ne retiendra que les données adéquates. Elle calculera le rapport R pour chaque mesure puis classera ces valeurs par ordre décroissant dans la première partie du programme. Dans la seconde, elle choisira toutes les mesures effectuées dans des conditions analogues (codifiées selon A, comme nous l'avons vu au § 3.3) et les regroupera par tranches de rapports R :

1. $10^6 \leq R$
2. $5 \cdot 10^5 \leq R < 10^6$
3. $10^5 \leq R < 5 \cdot 10^5$
4. $5 \cdot 10^4 \leq R < 10^5$
5. $10^4 \leq R < 5 \cdot 10^4$
6. $3 \cdot 10^3 \leq R < 10^4$
7. $750 \leq R < 3 \cdot 10^3$
8. $290 \leq R < 750$
9. $149 \leq R < 290$
10. $45 \leq R < 149$
11. $40 \leq R < 45$
12. $17 \leq R < 40$

13.	15	$\leq R < 17$
14.	3	$\leq R < 15$
15.	1	$\leq R < 3$
16.	0	$< R < 1$

L'ordinateur effectuera autant de cycles qu'il y a de conditions expérimentales différentes (§ 3.3 ; valeurs de A).

Nous tenons ce programme "Tri des données" à la disposition de ceux qui le demanderaient.

4.4.4.2 Résultat global

Dans l'ensemble des mesures effectuées dont une partie est postérieure et l'autre antérieure aux valeurs données dans le tableau IV-5, nous pouvons tirer pour $A = 1$, c'est-à-dire pour des solutions concentrées dont on fait une prise de $1,7 \mu\text{l}$ que l'on dépose sur un filament de rhénium étuvé, le tableau IV-6. La dispersion des points donnée par $\bar{\sigma}$ est assez élevée dans certains cas : cela peut provenir du fait que les limites de catégories de R ont été fixées plus ou moins arbitrairement et que le programme ne comprend pas de test pour éliminer les valeurs aberrantes s'il y en a. Mais nous pensons que les indications ainsi fournies sont suffisantes.

R	moyenne du rapport mesuré	t. $\bar{\sigma}$
$3,203 \cdot 10^3$	24,871	0,56
$8,008 \cdot 10^2$	25,742	2,37
49,11	26,167	1,18
19,64	27,131	0,72
4,91	26,921	0,47
1,96	26,912	0,38

Tableau IV-6. Variation du rapport isotopique du traceur en fonction de R, rapport de la masse de soude-glycérine / masse de bore traceur.

Nous remarquons au graphique IV-7 qu'aucune influence sensible du bore n'est décelable pour un rapport $R < 10$, qu'elle se manifeste légèrement pour un rapport R voisin ou inférieur à 100. Par contre, pour de trop importantes masses de soude et de glycérine (qui restent en proportions équimoléculaires), $-R > 300 -$, le rapport RT diminue, ce qui indique que la masse de bore naturel augmente.

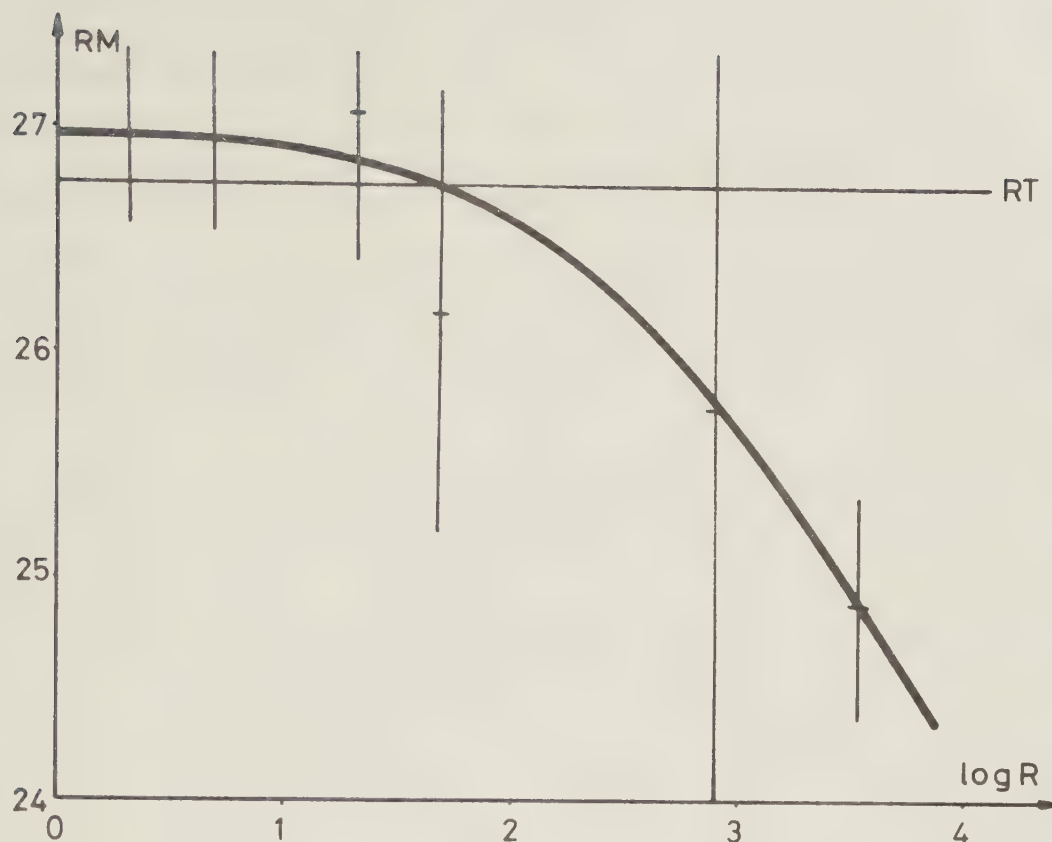


Fig. IV-7. Influence des impuretés en bore contenues dans un mélange équimoléculaire soude-glycérine sur le rapport isotopique du traceur.

4.5 Dosage des solutions de traceur

Le certificat, joint au traceur livré par OAK Ridge, mentionne un certain nombre d'impuretés :

Ag	0,02 ‰	Fe	0,02 ‰	Rb	0,02 ‰
Al	0,05 ‰	K	0,01 ‰	Si	0,05 ‰
Ba	0,02 ‰	Li	0,005	Sn	0,05 ‰
Be	0,001	Mg	0,01 ‰	Sr	0,02 ‰
Ca	0,02 ‰	Mn	0,02 ‰	Ta	0,05 ‰
Cb	0,05 ‰	Mo	0,02 ‰	Ti	0,02 ‰
Cd	0,05 ‰	Na	0,01 ‰	V	0,02 ‰
Co	0,05 ‰	Ni	0,05 ‰	W	0,05 ‰
Cr	0,05 ‰	Pb	0,05 ‰	Zr	0,05 ‰
Cu	0,05 ‰	Pt	0,05 ‰		

Somme : 0,93 ‰

Ce certificat ne mentionne pas la teneur en eau du traceur et on ne peut le sécher à cause du risque de contamination. Il est donc nécessaire pour assurer la plus grande précision des dosages de vérifier la concentration en bore des solutions mères, préparées par pesée. En même temps, il était possible de voir si une masse de strontium 5000 fois plus faible que celle de l'acide borique traceur peut fausser les mesures.

La première solution mère T1 renferme 18,6193 mg/ml d'acide borique, c'est-à-dire 3,0650 mg/ml de bore traceur; la seconde T1 α , 9,3114 mg/ml d'acide borique ou 1,5328 mg/ml de bore traceur.

Lors des dosages effectués sur d'assez grandes masses de bore naturel et de bore traceur pour éviter toutes sources de contamination, nous avons constaté une erreur entre les solutions que nous avons faites par pesée et les résultats de mesures. L'acide borique pro analysi Merck (no 146738) a été utilisé comme témoin.

Nous donnons dans le tableau IV-8 les résultats des dosages des solutions de traceur T1 et T1 α . Les expériences ont été préparées de la manière suivante : à 2 ml de solution de traceur, on ajoute 2 ml d'une solution étalon d'acide borique - renfermant pour le dosage de T1 5,003 mg/ml de bore et pour T1 α , 2,507 mg/ml - ainsi que 2 ml d'une solution équimoléculaire de soude caustique (0,25 mg/ml) et de glycérine (0,62 mg/ml). Après avoir bien homogénéisé cette solution, on dépose 1,7 μ l de chacun des mélanges sur un filament d'évaporation étuvé. On fixe la céramique de l'unité sur un support analogue au système de contacts de la source pour pouvoir faire passer un courant continu tel que la microgoutte qui se trouve sur le filament sèche et que la glycérine calcine. On obtient alors une pastille brun noir très poreuse et soufflée qui permet d'avoir un bon rendement de thermoionisation. Le carbone qui se forme sert de réducteur.

solution testée	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t \cdot \sigma$ (%)	QBN sur filam. (ng)	QBT sur filam. (ng)	QBTDO	excès traceur (%)
T1	1,016	0,009	2836	1737	1749	+ 0,69
T1	1,006	0,009	2836	1737	1725	- 0,69
T1 α	1,013	0,001	1420,5	868,7	837,5	- 3,2

Tableau IV-8. Dosage des solutions de traceur T1 et T1 α . On remarque que l'erreur faite sur les dosages est plus grande que l'imprécision faite sur la mesure de RM. QBTDO masse de traceur déterminée expérimentalement.

Nous constatons que la moyenne des résultats pour la mesure T1 est de 1737 ng (bore déposé sur le filament) et que l'erreur individuelle faite sur la détermination de la masse de traceur est plus grande que l'imprécision de la mesure de RM. La méthode de dilution isotopique peut donner des mesures très précises qui, par contre, peuvent être entachées d'une certaine erreur.

Nous considérerons que les pesées de T1 et T1 α sont exactes.

La concentration de T1 est de 3,065 mg/ml de bore traceur et celle de T1 α de 613,0 μ g/ml.

Ces solutions ne peuvent être refaites à chaque série d'expériences étant donné le prix du traceur. C'est pourquoi, il convient de les doser régulièrement. Ces solutions sont stockées dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés au mélange sulfonitrique, rincés 20 fois à l'eau distillée, bouillis 2 fois dans de l'eau bidistillée pour enlever toutes les traces d'acide (sans cette dernière précaution, on constate une rétention des acides après les lavages, rétention qui pourrait provenir de la porosité latente du polyéthylène). On les rince encore 10 fois à l'eau bidistillée et 1 fois à l'acétone pro analysi Merck. Les flacons sont gardés à l'abri de la poussière.

Malgré toutes ces précautions de stockage et de propreté, nous devons faire remarquer ici que les concentrations en bore changent au cours du temps mais nous n'avons pas pu mettre en évidence une forte augmentation de concentration due à l'évaporation de l'eau par la surface du polyéthylène qui semblait pourtant fort bien retenir les acides du mélange sulfonitrique lors des rinçages. Nous donnons l'exemple des solutions T1 et T2 (solution T1 diluée 50 fois) pour lesquelles les valeurs des concentrations sont voisines au cours du temps, ou du moins pas significativement différentes pour un stockage d'un an. Tableau IV-9.

solution	conc. initiale mg/ml	dosage après 1 an mg/ml	valeur de $\pm t \cdot \bar{\sigma}$
T1	3,065	3,102	0,05
T2	0,6130	0,628	0,003

Tableau IV-9. Dosage de 2 solutions mères de traceur après un an de stockage.

4.6 Détermination des limites de sensibilité

4.6.1 Etude des courbes théoriques

Il s'agit ici de vérifier la loi de dilution isotopique telle que nous l'avons définie, de voir si l'erreur effectuée sur les solutions est statistiquement négligeable et de déterminer les limites de sensibilité.

Nous avons calculé une table donnant la valeur de QBN/QBT en fonction de RM de telle manière qu'il suffise de multiplier la valeur de ce rapport par QBT pour obtenir QBN. Nous avons introduit dans le programme utilisé pour établir cette table un écart standard variant arbitrairement avec la grandeur du rapport mesuré, afin de donner un ordre de grandeur de l'influence de la précision du rapport mesuré sur la masse de bore naturel dosé. Nous pensions trouver une relation entre l'écart standard de chaque RM et la valeur de RM. Il nous semblait plausible de trouver des écarts standard d'autant plus grand que $RM \longrightarrow 27$. Nous avons montré qu'une telle relation n'existe pas.

L'équation des courbes de dilution isotopique est donnée par IV(9)

$$QBN = QBT \frac{RT - RM}{RM - RN} \cdot \frac{10 \cdot RN + 11}{10 \cdot RT + 11} \quad IV(9)$$

$$\text{où} \quad \frac{10 \cdot RN + 11}{10 \cdot RT + 11} = 0,0483$$

Analyse de la courbe :

1. Si $QBN \longrightarrow 0$, alors

$$QBT \frac{RT - RM}{RM - RN} \cdot 0,0483 \longrightarrow 0$$

$$\text{donc } RM \longrightarrow RT$$

2. Si $QBN \longrightarrow \infty$

$$QBT \frac{RT - RM}{RM - RN} \cdot 0,0483 \longrightarrow \infty$$

Pour que

$$\frac{\frac{RT}{RM} - 1}{1 - \frac{RN}{RM}} \longrightarrow \infty, \text{ il faut que}$$

$$1 - \frac{RN}{RM} \longrightarrow 0, \text{ donc } RM \longrightarrow RN.$$

$RN = RM$ sera une asymptote horizontale.

L'allure de la courbe de l'équation IV(9) est donnée à la figure IV-10. IV(9) peut être remplacé par l'équation

$$\frac{Q_{BN}}{Q_{BT}} = \frac{R_T - R_M}{R_M - R_N} \cdot 0,0483 \quad \text{qui a la même représentation}$$

graphique que la courbe de la figure IV-10 donnée pour 1 ng de bore traceur. Dans les abaques, on donne toujours la courbe $Q_{BN}/Q_{BT} = f(R_M)$. Voir figure IV-11.

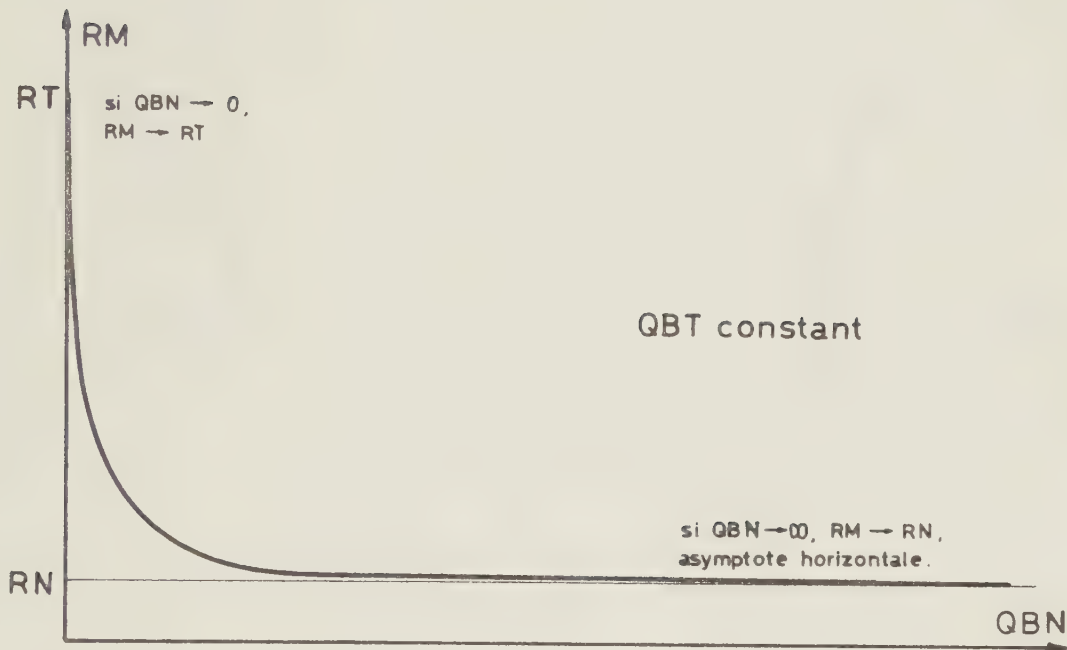
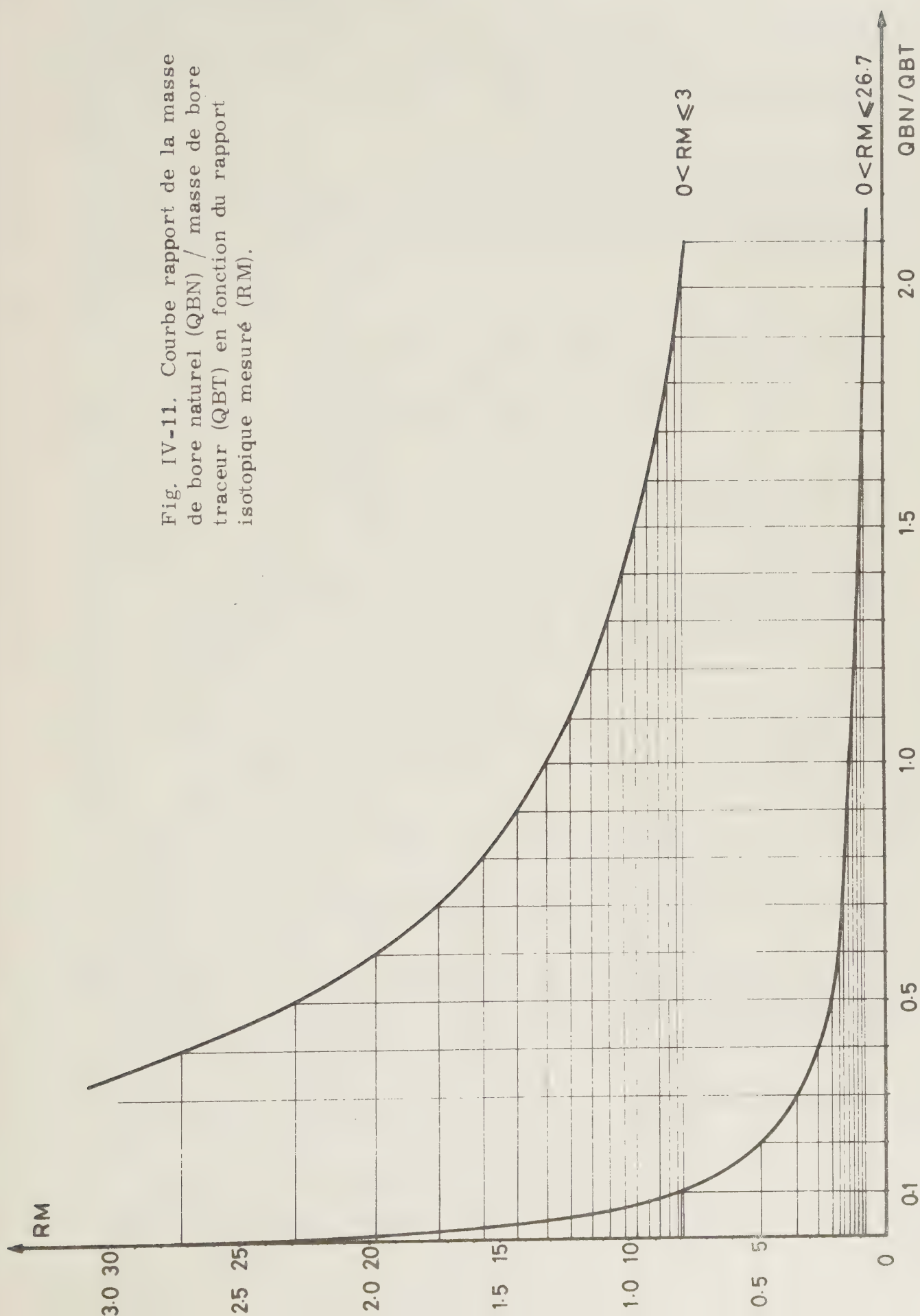


Fig. IV-10. Allure d'une courbe donnant pour une masse de traceur donnée la masse de bore naturel dosée en fonction du rapport isotopique i_{10} / i_{11} du mélange.

Remarque : Le programme de calcul des courbes théoriques étant une extension du programme donné au § 4.3, nous n'en donnons pas le détail.

Fig. IV-11. Courbe rapport de la masse de bore naturel (QBN) / masse de bore traceur (QBT) en fonction du rapport isotopique mesuré (RM).



4.6.2 Définitions des sensibilités

On trouve souvent dans la littérature la recherche des conditions optimales de la mesure de RM pour lesquelles à une variation de RM correspond une variation graphique QBN / QBT du même ordre de grandeur, c'est-à-dire pour une zone de la courbe $RM = f(QBN/QBT)$ de pente voisine de -1.

Ces conditions exigent la connaissance relativement précise de QBN.

Il nous a semblé plus pratique de définir expérimentalement les limites de sensibilité relatives qui permettent de considérer ou non un résultat comme valable. Il va sans dire qu'il faut pour cela un bagage expérimental assez important.

Nous distinguerons

1. la limite de sensibilité absolue, c'est-à-dire la limite de détection de l'ion $Na_2BO_2^+$, qui est la masse minimale de bore à mettre sur le filament d'évaporation pour pouvoir déterminer encore le rapport isotopique du bore de composition isotopique quelconque.
2. les limites de sensibilité relatives. La dilution isotopique étant une méthode analytique mathématique, il n'y a pas de raison première pour qu'il y ait des erreurs autres que les erreurs de manipulation, notamment celles de dilution pour de faibles concentrations, et celle que l'on fait inévitablement au moment où l'on compare une très faible masse de bore naturel à une grande masse de bore traceur (RM voisin de 27). Pour chaque masse de traceur QBT, nous devons considérer deux limites de sensibilité, l'une supérieure, celle donnée pour $RM \rightarrow RN$, asymptote horizontale, l'autre, inférieure, donnée pour $RM \rightarrow RT$.

Nous définirons les limites de sensibilité relatives supérieures comme les valeurs limites pour lesquelles une variation de la masse de bore naturel à doser, ΔQBN , - déterminée par l'exactitude que l'on demande au dosage - provoque une variation du rapport mesuré, ΔRM , plus grande que la valeur de la dispersion des points autour de la moyenne $\overline{RM}$. Il y aura donc pour chaque masse de traceur QBT une limite de dosage au-dessus de laquelle on ne distingue plus de variation significative de RM.

Cette limite de sensibilité supérieure n'est intéressante que dans le cas de dosage où l'on ne connaît rien de l'échantillon, lors d'analyses préliminaires par exemple.

Examinons le cas où l'on désire doser le bore avec une précision ΔQBN . Nous considérerons que la valeur QBN_2 correspondant à un rapport mesuré $\overline{RM_2}$ sera significativement différente de QBN_1 correspondant à $\overline{RM_1}$ si $\Delta QBN = QBN_2 - QBN_1$ et que $\overline{RM_2} \geq \overline{RM_1} + t \cdot \overline{\sigma}$, comme le montrent les figures IV-12 et IV-13.

Si QBN_3 correspond à $QBN_1 - \Delta QBN$, RM_3 correspondra toujours aux critères favorables :

$$\overline{RM_3} > \overline{RM_1} > \overline{RM_2}$$

et $\overline{RM_3}$ sera significativement différent de $\overline{RM_1}$ si $\overline{RM_2}$ l'est.

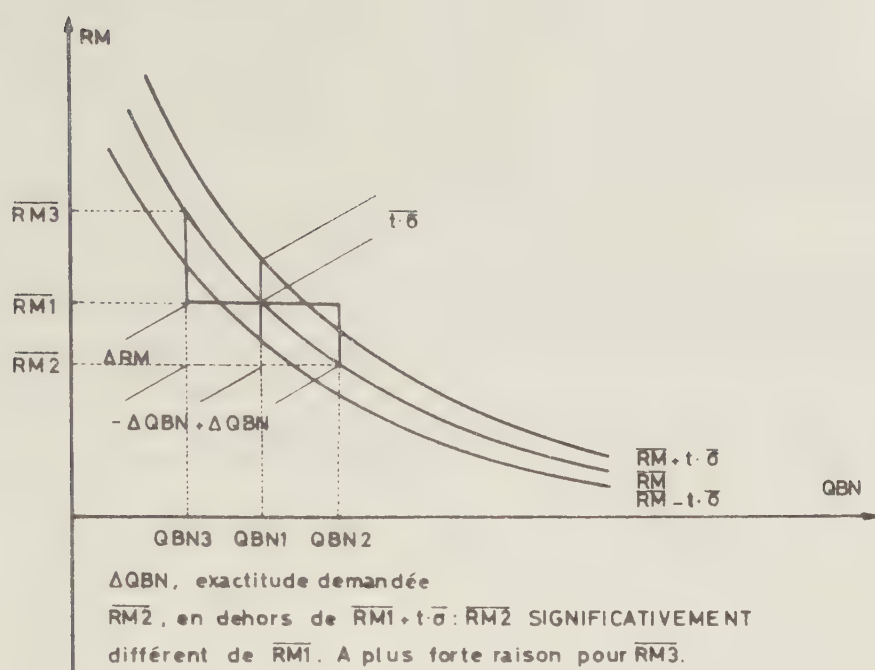


Fig. IV-12. Limite de sensibilité supérieure. Graphique montrant le cas où la variation de rapport mesuré $\Delta RM = RM1 - RM2$ est encore significative pour une variation de QBN , ΔQBN représentant la précision demandée pour l'analyse.

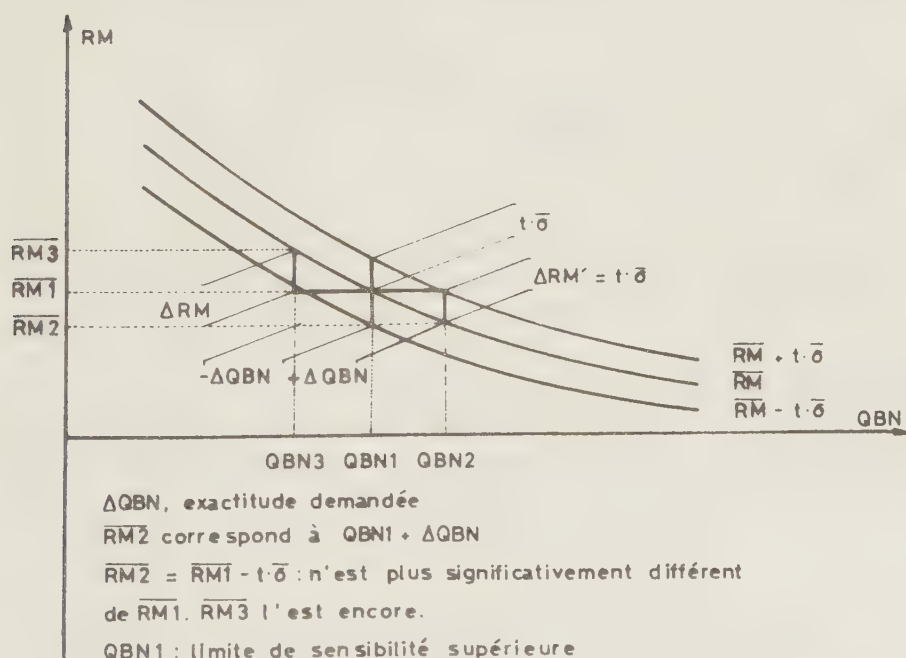


Fig. IV-13. Limite de sensibilité supérieure, graphique montrant le cas de détermination limite.

Nous définirons les limites de sensibilité inférieures comme étant les valeurs pour lesquelles une variation de rapport mesuré ΔRM , déterminée par la valeur de l'erreur sur la masse de bore naturel dosé ΔQBN , est encore plus petite que la valeur des moyennes des écarts type moyens pris pour 95 % de probabilité, $\overline{t \cdot \bar{\sigma}}$ rel., sur les mesures des $\overline{RM}$. Il se pourrait que l'inhomogénéité des mesures devienne très importante pour des valeurs de RM élevé, c'est pourquoi nous pensons qu'il est bon de définir $\overline{t \cdot \bar{\sigma}}$ comme la moyenne des $t \cdot \bar{\sigma}$ pour les valeurs RM mesurés et pour des valeurs de $QBN \geq 0,05 \cdot QBT$.

Nous nous mettons ainsi à l'abri d'une valeur $\overline{t \cdot \bar{\sigma}}$ déterminée seulement pour de faibles masses de bore vis-à-vis de QBT , ce qui, d'une manière générale, semblerait rendre plus sensible la méthode à cause d'une plus grande imprécision.

Nous donnons aux figures IV-14 et IV-15 notre conception graphique de la limite de sensibilité inférieure.

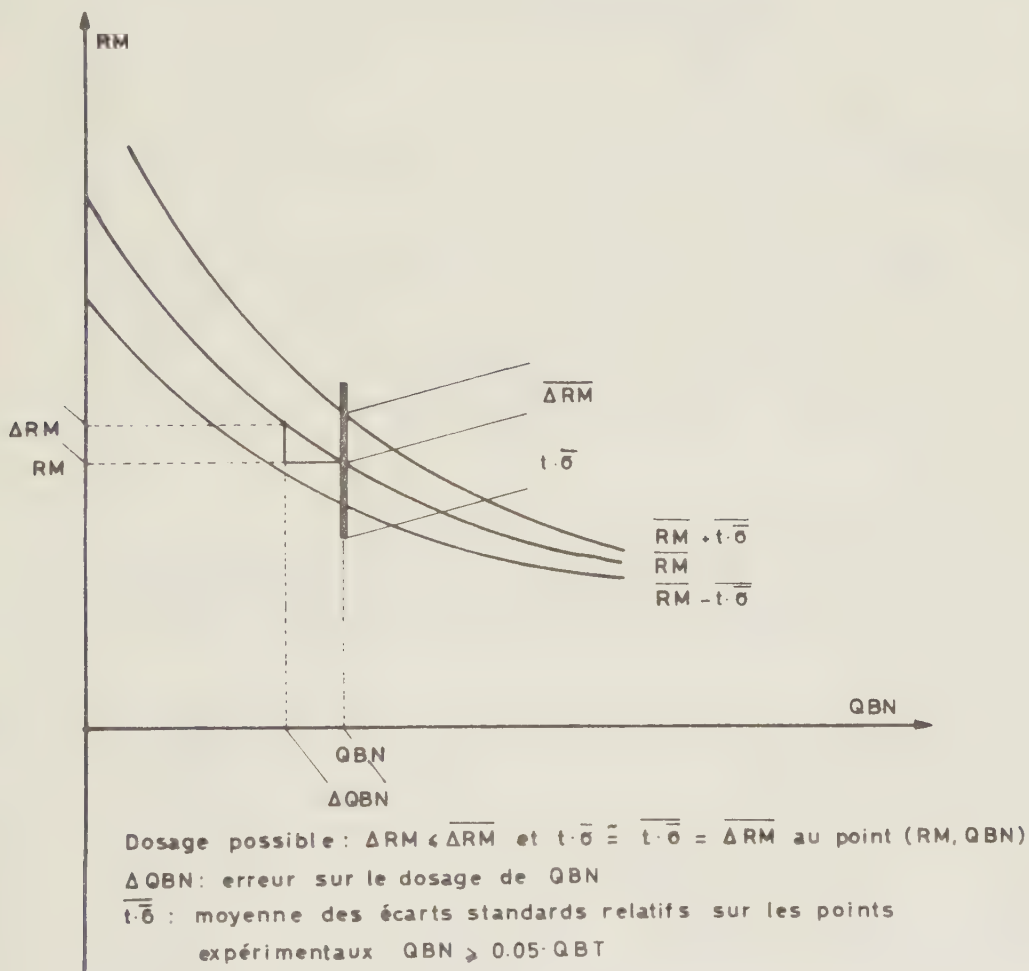


Fig. IV-14. Détermination de la limite de sensibilité relative inférieure dans un cas que nous jugeons favorable. On pourrait mesurer un rapport $RM + \overline{t \cdot \bar{\sigma}}$ et étudier si le dosage est toujours possible.

4.6.3 Détermination expérimentale des limites de sensibilité

Nous déterminerons les limites de sensibilité de la dilution isotopique du bore pour la mesure directe d'échantillons et pour l'appareillage que nous possédons.

4.6.3.1 Détermination de la limite de sensibilité relative pour 347 ng de bore traceur

Nous déposons sur le filament d'évaporation d'une unité 1,7 μl d'un mélange préparé en ajoutant à 2 ml d'une solution de traceur (613,0 $\mu\text{g/ml}$ de bore), 2 ml d'une solution renfermant 10,4 mg/ml de soude caustique et 24,0 mg/ml de glycérine, plus la solution à doser d'acide borique de composition isotopique naturelle. Nous effectuons la mesure du rapport isotopique après avoir concentré la prise au volume de la glycérine et après avoir partiellement calciné le mélange visqueux résiduel. Nous aurons donc sur le filament d'évaporation lors de chaque mesure 347,4 ng de bore traceur, 5,92 μg de soude caustique et 13,6 μg de glycérine.

Le tableau IV-16 donne l'ensemble des résultats obtenus.

Pour des masses élevées de bore naturel déposées sur le filament d'évaporation, on constate généralement une erreur négative inférieure à 1,5 %. Cette erreur va en diminuant pour des masses inférieures et atteint - 2 à - 3 %. Pour des masses de l'ordre du nanogramme, ou inférieures, les erreurs deviennent énormes et peuvent atteindre 20 %. Les résultats sont encore significatifs pour des masses de bore de l'ordre de 5 ng.

Nous donnons dans la fig. IV-17 l'allure de la courbe obtenue pour des rapports voisins de 25 avec la valeur de $\overline{t.\overline{\delta}}$ calculé sur les mesures 125 à 143 pour des masses de bore de 2840 à 14,2 ng ($\overline{t.\overline{\delta}}$: 0,34 % de RM).

Deux agrandissements y sont donnés avec une approximation : la courbe $QBN = f(RM)$ est considérée comme une droite aux environs du point considéré. Pour le rapport mesuré 24,82, le $\Delta QBN = 0,11$ ng de bore naturel conduit à un $\Delta RM > \overline{\Delta RM}$. Les conditions que nous nous sommes imposées ne sont pas satisfaites : on ne peut doser 1,42 ng de bore. Pour le rapport mesuré de 21,78, $\Delta RM < \overline{\Delta RM}$, il est presque égal à $\overline{\Delta RM}$. On peut donc admettre que l'on arrivera à doser 3,8 ng de bore mais pas beaucoup moins.

Nous nous sommes assurés des concentrations des solutions de bore naturel en les dosant par fluorimétrie selon D. Monnier et M. Marcantonatos (1,2). Nous donnons les résultats dans le tableau IV-18. Nous pouvons les considérer comme exacts si nous songeons au fait que nous avons effectué des dilutions de solutions aqueuses concentrées et que nous avons pipeté des volumes de 10 à 50 μl comme prises de ces solutions aqueuses pour ne pas diminuer la fluorescence provoquée par le HMCB en milieu sulfurique.

mesures	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t. \overline{\sigma}$ (%)	QBN calculé (ng)	QBN dosé	erreur (%)
125	0,4046	0,19	2840	2809	- 1,1
126	0,4035	0,34	2840	2829	- 0,36
127	0,4043	0,32	2840	2814	- 0,90
128	0,4070	0,19	2840	2760	- 2,8
129	0,4063	0,14	2840	2770	- 2,4
130	0,4025	0,99	2840	2847	+ 0,24
133a	0,5656	0,16	1420	1381	- 2,8
133b	0,5659	0,17	1420	1380	- 2,8
134	1,418	0,21	369,6	363,5	- 1,6
135	1,412	0,10	369,6	365,5	- 1,1
136	1,411	0,24	369,6	365,8	- 1,0
137	3,111	0,16	142,0	138,7	- 2,3
138	3,090	0,15	142,0	139,8	- 1,6
139	3,094	0,12	142,0	139,6	- 1,7
140	8,369	0,34	36,9	38,0	+ 2,9
141	8,502	1,74	36,9	37,1	+ 0,48
142	8,551	0,34	36,9	36,8	- 0,37
143	14,51	0,28	14,2	14,4	+ 1,5
144	21,88	0,56	3,69	3,76	+ 1,8
145	24,82	0,55	1,42	1,31	- 7,5
146	26,05	0,40	0,37	0,45	+22.
147	26,84	0,51	0,14	négatif	
148	26,68	0,24	0,037	0,039	+ 6,7
149	27,10	0,47	0,014	négatif	

Tableau IV-16. Détermination de la limite de sensibilité relative inférieure pour une quantité de 347 ng de traceur. $t. \overline{\sigma} = 0,34 \%$.

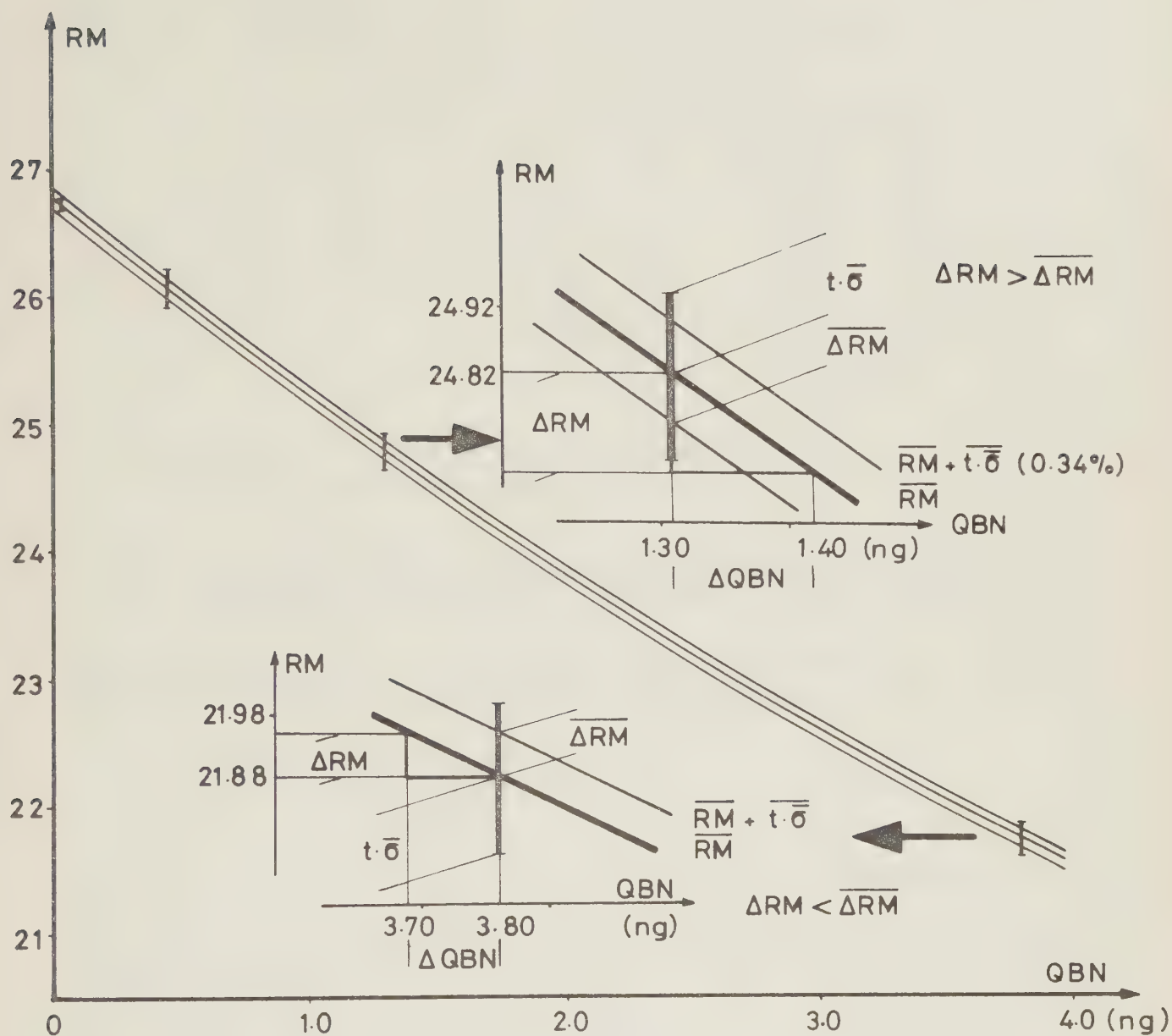


Fig. IV-17. Détermination graphique de la limite de sensibilité relative inférieure pour 347 ng de traceur et pour un RM de 24,82, $\Delta RM > \overline{\Delta RM}$, si bien que l'on considère ne pas pouvoir doser 1,4 ng de bore. Pour RM = 21,78, $\Delta RM < \overline{\Delta RM}$ et l'on considère pouvoir doser 3,8 ng de bore naturel.

solution	conc. calculée bore $\mu\text{g/ml}$	conc. mesurée fluorimétrie $\mu\text{g/ml}$
3 α	65,24	78,0
4 γ	8,78	8,9
4 α	6,52	6,9
4 β	2,50	2,44
5 β	0,250	0,258
6 α	0,0652	0,066

Tableau IV-18. Détermination fluorimétrique à l'HMCB des solutions étalon de bore.

4.6.3.2 Détermination de la limite de sensibilité relative pour 86,9 ng de bore traceur

Nous procédons de la même façon que dans la première série d'expériences mais nous déposons sur le filament de chauffage

86,88 ng de bore traceur
853,3 ng de soude caustique
1,962 μg de glycérine

Les valeurs moyennes ainsi que les erreurs sont données dans le tableau IV-19.

L'erreur est généralement positive mais devient fort grande pour des masses de bore de moins de 0,5 ng. Les rapports mesurés sont d'ailleurs très proches de ceux du traceur.

Nous donnons la représentation graphique de la limite de sensibilité relative pour 3,69 ng de bore naturel dans la figure IV-20. Nous avons encore considéré que la courbe aux environs d'un point pouvait être représentée par sa tangente. Nous calculons la pente de la courbe en dérivant RM de l'équation de la dilution isotopique par rapport à QBN.

mesures	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t \cdot \overline{\sigma}$ (%)	QBN calculé (ng)	QBN dosé (ng)	erreur (%)
160	14,08	0,94	3,69	3,84	4,06
161	20,05	1,33	1,42	1,42	0,0
162	19,35	1,29	1,42	1,62	14,3
moyenne	19,70		1,42	1,52	7,2
163	23,96	0,60	0,369	0,49	33,2
164	24,22	1,09	0,369	0,44	19,51
moyenne	24,09		0,369	0,47	26,4
165	25,89	0,80	0,142	0,14	-1,9
166	25,65	1,7	0,142	0,18	27,5
moyenne	25,77		0,142	0,16	12,8

Tableau IV-19. Dosage de solutions de bore naturel en vue de la détermination de la limite de sensibilité inférieure relative pour une masse de traceur de 86,9 ng.

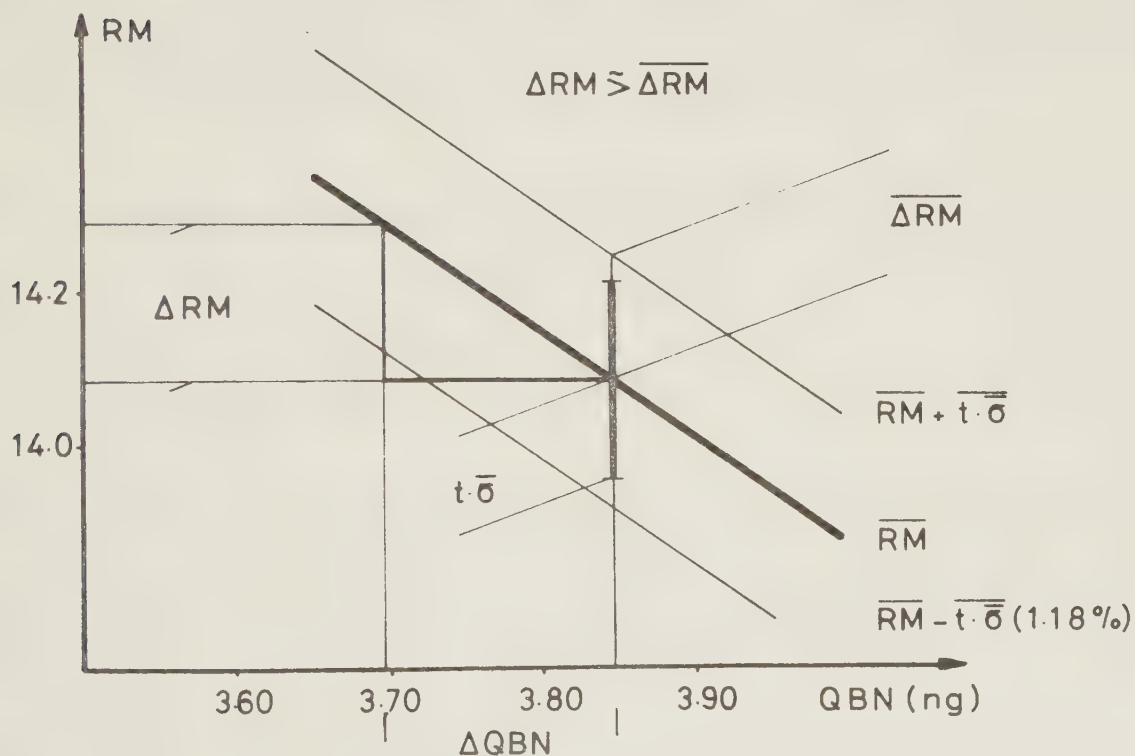


Fig. IV-20. Représentation graphique de la limite de sensibilité relative pour 86,9 ng de traceur.

L'équation IV(9) peut s'écrire :

$$RM = \frac{QBT \cdot RT (10 \cdot RN + 11) + QBN \cdot RN (10 \cdot RT + 11)}{QBN (10 \cdot RT + 11) + QBT (10 \cdot RN + 11)} \quad IV(10)$$

et la dérivée $\frac{d(RM)}{d(QBN)}$

$$\frac{d(RM)}{d(QBN)} = \frac{(10 \cdot RN + 11)(10 \cdot RT + 11)(RN - RT) \cdot QBT}{(10 \cdot RT + 11)^2 QBN^2 + 2(10 \cdot RN + 11)(10 \cdot RT + 11)QBN \cdot QBT + (10 \cdot RN + 11)^2 QBT^2} \quad IV(11)$$

La pente vaut pour $QBN = 3,84 \text{ ng} : - 1,71 ; \overline{t.o}$ vaut 1,18 % de RM. Le graphique montre que ΔRM est légèrement supérieur à ΔRM . Il semble bien que l'on ait atteint la limite de sensibilité pour 3,69 ng de bore à doser. Cependant, les mesures suivantes (§ 4.6.3.4) montrent que l'on peut s'attendre à mieux. Peut-être est-ce le hasard d'un accident qui a voulu un résultat négatif ? Nous ne pouvons répondre. Mais nous devons bien penser qu'en diminuant du quart la masse de traceur, nous n'abaisserons pas la limite de sensibilité de beaucoup plus de quatre fois et probablement moins, puisque les contaminations et les erreurs se font sentir plus pour de faibles masses.

4.6.3.3 Détermination de la limite de sensibilité absolue

Nous déposons sur le filament d'évaporation

8,68 ng de bore traceur
85,3 ng de soude caustique
196,5 ng de glycérine.

Les valeurs individuelles des expériences sont données dans le tableau IV-21. Le numéro des mesures marquées d'un * sont les mesures où nous avons appliqué les régressions exponentielles aux courants d'ions pour calculer RM. On peut ainsi comparer la mesure 156a aux mesures 156b et 156c. C'est un cas relativement rare où le courant d'ions a été stable un moment, puis s'est mis à décroître assez rapidement et de manière exponentielle par la suite. Nous pouvons ainsi affirmer que les régressions exponentielles sont faites correctement puisque les trois résultats concordent.

mesures	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t.\bar{e}$ (%)	QBN calculé (ng)	QBN dosé (ng)	erreur (%)
150	0,550	0,50	36,96	36,37	- 3,9
151	0,548	0,67	36,96	36,54	- 1,1
60	1,029	0,19	14,20	13,82	- 2,7
61	1,058	3,21	14,20	13,31	- 6,3
154	2,905	0,66	3,69	3,77	+ 2,0
155	2,903	0,35	3,69	3,77	+ 2,0
156a	5,95	2,8	1,42	1,53	+ 7,7
*156b	5,701	0,41	1,42	1,62	+14
*156c	6,01	6,7	1,42	1,51	+ 6,4
157	6,23	0,96	1,42	1,44	+ 1,4
158	5,96	6,2	1,42	1,53	+ 7,7

Tableau IV-21. Dosage de solutions pures de bore et détermination de la limite de sensibilité absolue : on ne pourra pas faire de dosage sans au moins avoir 12 ng de bore sur le filament et dans un rapport suffisamment proche de 1 pour pouvoir mesurer le rapport isotopique RM.

Nous constatons que pour 347 ng de bore traceur, le courant d'ions est suffisamment intense pour doser n'importe quelle masse de bore naturel inférieure ou égale à 2 μg . Pour cette masse de traceur, le dosage de 5 ng de bore naturel a encore une signification.

De même, pour la masse de 86,9 ng de traceur, le flux d'ions est assez important pour que l'on puisse doser des masses de l'ordre de 3 ng de bore. Pour des masses inférieures, l'erreur de manipulation devient plus grande et d'une manière systématique, positive.

Lorsque nous mettons 8,7 ng de traceur sur le filament, nous pouvons doser environ 4 à 5 ng de bore naturel. En dosant 3,7 ng, la précision de la mesure du rapport est encore bonne : plus de 0,6 %.

Pour des masses plus petites, les erreurs de manipulation et de mesure commencent à devenir significatives, tout comme l'imprécision : le courant d'ions tend vers le courant limite de détection de 10^{-18} A. Nous atteignons là la limite absolue de sensibilité, c'est-à-dire que nous avons atteint la masse minimum dosable de bore pour la masse minimum de traceur déposée sur le filament. Il est aisé de comprendre que plus le rapport mesuré augmente pour un courant d'ions égal, plus l'un des pics devient faible par rapport à l'autre et plus l'imprécision augmente. C'est pourquoi nous admettons que la limite de sensibilité absolue est atteinte pour une masse d'environ 8 ng de bore sur le filament d'évaporation.

On atteint dans ces conditions un courant proche de 10^{-18} A. Pour pouvoir mesurer convenablement le rapport isotopique RM, il faut qu'il soit dans ces conditions voisin de 1. Nous aurons donc une plus grande marge dans la variation de RM en prenant une masse de traceur supérieure à 8,7 ng et nous pourrions ainsi arriver à une limite de sensibilité, toute relative cette fois puisqu'elle dépend de la masse de traceur utilisée, inférieure à la limite de sensibilité absolue. Avec 34,7 ng de bore traceur, nous pourrions ainsi doser jusqu'à 0,3 ng de bore naturel. Nous en donnons comme preuves le tableau IV-22 et la figure IV-23. Lors de ces expériences, nous avons placé sur un filament d'évaporation 34,7 ng de bore traceur, 853 ng de NaOH et 1,96 μ g de glycérine. Les masses de bore naturel sont variables.

mesures	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t \cdot \bar{\sigma}$ (%)	QBN calculé (ng)	QBN dosé (ng)	erreur (%)
167	21,731	1,39	0,37	0,39	+ 5,9
168	24,183	0,58	0,14	0,18	+26,0

Tableau IV-22. Détermination de la limite de sensibilité relative inférieure pour 34,7 ng de traceur.

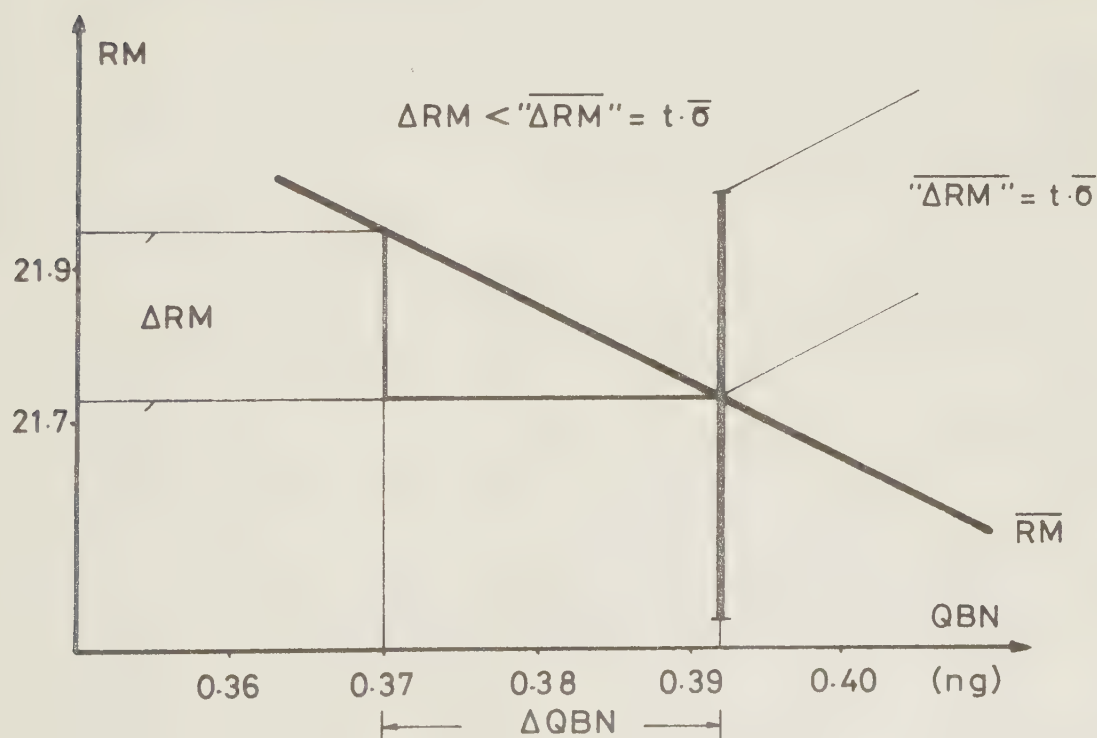


Fig.IV-23. Représentation graphique de la limite de sensibilité relative pour 34,7 ng de traceur. Faute d'un nombre suffisant de mesures, nous ne pouvons pas représenter la valeur de $t \cdot \bar{\sigma}$. Nous avons le $t \cdot \bar{\sigma}$ pour le RM mesuré.

Les erreurs de dosage sont importantes et toujours positives. Il se pourrait que ce soit des contaminations en bore. Nous avons remarqué qu'il est plus difficile de travailler avec de très faibles quantités, particulièrement au moment de la préparation de la prise sur le filament qu'avec des solutions diluées. C'est pourquoi nous ne nous étonnons guère de ces erreurs, d'autant plus que le graphique IV-6 montre un début de la diminution du rapport isotopique du traceur pour un rapport masse de soude - glycérine / QBT de 24,5.

Le faible nombre d'expériences ne permet pas de représenter dans la figure IV-23 la valeur de $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$. Nous avons seulement la valeur de $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$ du RM étudié. La pente de la courbe au point considéré est de - 10,4.

Toute la suite du problème résidera dans le fait qu'il faudra mettre 34 ng de traceur sur le filament d'évaporation, en évitant soigneusement toute pollution.

4.7. Relation entre le rapport mesuré et son écart standard

Lorsque nous avons défini les limites de sensibilité relative supérieures, nous avons introduit une relation entre ΔQBN - exactitude que l'on demande sur le résultat - et la valeur de $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$ du rapport mesuré. Dans le cas de la limite relative inférieure, l'erreur prenant le pas sur l'imprécision, nous avons introduit une relation entre ΔQBN - erreur effectuée sur une mesure considérée - et la valeur de $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$. Il fallait dès lors déterminer dans quelle mesure $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$ de chaque RM pouvait varier en fonction de la valeur de ce RM et dire notamment si $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$ relatif augmentait avec RM ou au contraire restait constant.

Dans le premier cas, la définition de la limite de sensibilité inférieure relative serait trop rigoureuse et l'on ne pourrait pas prendre comme critère de comparaison $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$, mais le $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$ de la mesure considérée; dans le second cas, les limites d'imprécision données par $\pm \bar{t}_{\bar{\sigma}}$ seraient valables.

Un programme basé sur le même principe d'analyse de données que celui utilisé au § 4.4.4.2 pour l'étude de l'influence du rapport masse de soude caustique / masse de traceur en fonction du rapport mesuré, nous permet de voir s'il y a une relation entre le rapport mesuré et l'écart standard qui le caractérise.

Nous donnons à la figure IV-24 l'ensemble des points calculés par l'ordinateur. Dans les trois catégories de mesures analysées, il a été impossible de faire une corrélation entre le rapport mesuré et son écart standard. Nous pouvons seulement signaler une légère tendance à l'augmentation de l'imprécision quand la valeur des rapports mesurés augmente. C'est pourquoi nous avons défini la valeur de $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$ comme la valeur de la moyenne des écarts standard relatifs pour les rapports mesurés et pour des masses QBN $\geq 0,05$. QBT.

D'une série de mesures à l'autre, nous aurons une plus grande homogénéité des valeurs de $\bar{t}_{\bar{\sigma}}$.

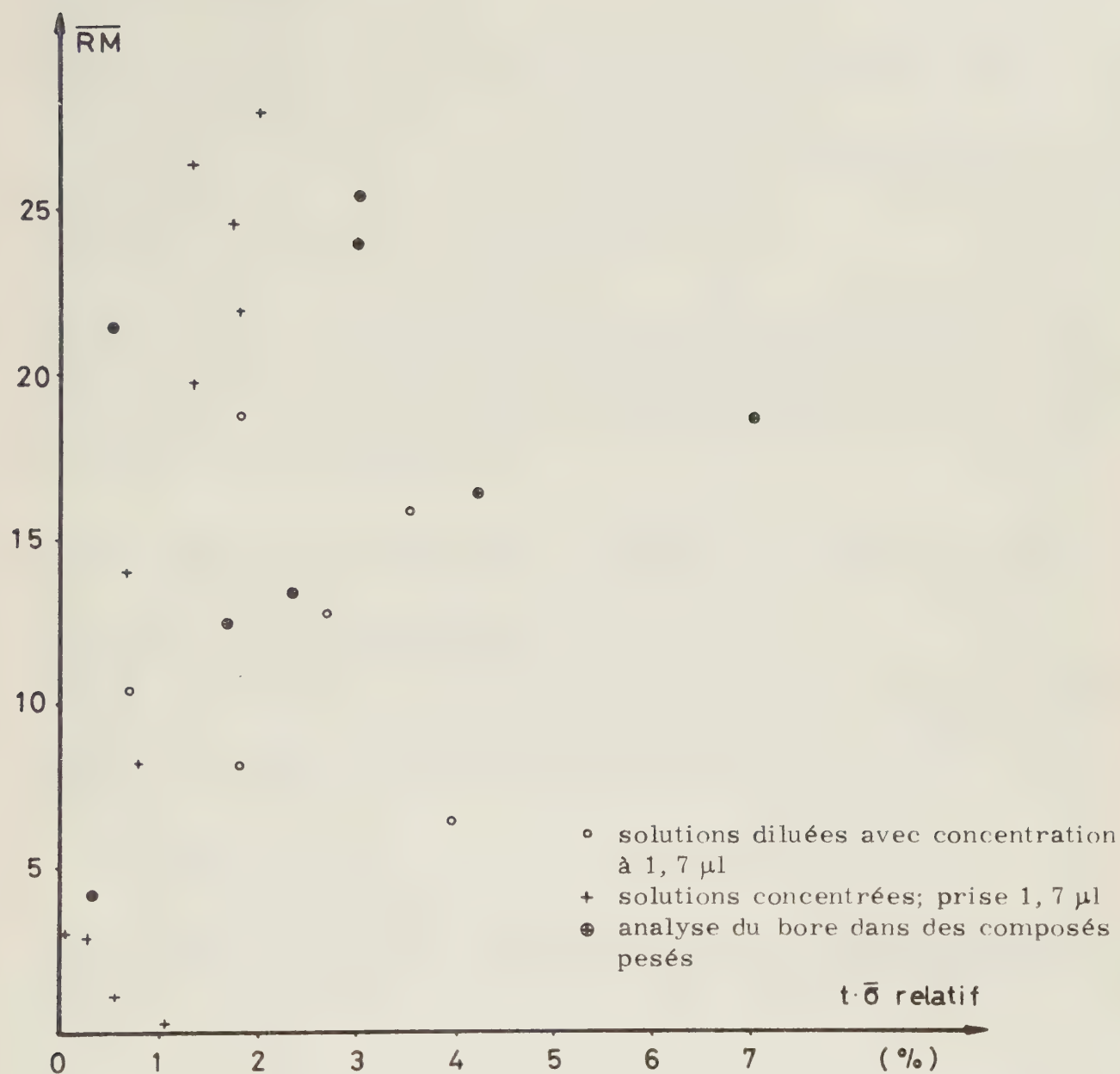


Fig. IV-24. Ensemble de points donnés lors de l'étude de la valeur de l'écart standard en fonction du rapport moyen mesuré $\overline{RM}$. Nous donnons ici la valeur de $t \cdot \bar{\sigma}$ où t est le t de Student pris pour un seuil de probabilité de 95 %.

4.8 Essai de dosages directs du bore dans la soude caustique et la glycérine

4.8.1 Introduction

La soude et la glycérine, même pro analysi, contiennent du bore à l'état de traces. Il importait d'en connaître les proportions.

Nous avons envisagé l'étude de la manière suivante :

1. le dosage du bore total dans un mélange équimoléculaire soude-glycérine,
2. le dosage du bore dans la soude caustique seule,
3. le dosage du bore dans la glycérine.

Alors que nous avons une peine énorme à obtenir une émission dans le cas précédent, nous avons constaté ici une exaltation de l'émission des ions métaborate ainsi qu'une remarquable stabilité du courant d'ions, ceci pour une température moins élevée du filament d'ionisation. Nous n'avons pas pu donner de valeurs numériques de ces résultats, faute d'avoir un intégrateur adéquat à disposition.

4.8.2 Dosage du bore total dans le mélange soude caustique-glycérine

Nous avons effectué deux séries d'essais avec des masses de soude - glycérine et de traceur différentes.

Dans la première série de dosages, nous déposons sur un filament d'évaporation étuvé 1,7 μ l d'un mélange de 4 ml renfermant 30,7 μ g / ml de bore traceur, 24,5 mg / ml de soude caustique pro analysi Merck no 399066, 56,5 mg/ml de glycérine pro analysi Merck no 430041, c'est-à-dire

QBT : 52,1 ng
NaOH : 41,7 μ g
glycérine : 96,1 μ g

Les résultats, quoique étant au-dessous des limites de sensibilité que nous avons admises, peuvent nous donner une indication (Tableau IV-25).

$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t.\bar{\sigma}$ (%)	QBN dosé (ng)
25,428	2,3	0,131
26,000	2,0	0,073
25,626	2,6	0,111
moyenne		0,105

Tableau IV-25. Dosages de solutions de soude-glycérine en proportions équimoléculaires : 41,7 μ g de NaOH, 96,1 μ g de glycérine.

Dans la deuxième série de dosages, nous déposons sur un filament d'évaporation étuvé 1,7 μ l d'un mélange de 3 ml renfermant 20,44 μ g/ml de bore traceur, 32,73 mg/ml de soude caustique pro analysi Merck no 399066, 75,37 mg/ml de glycérine pro analysi Merck no 430041, c'est-à-dire

34,7 ng de bore traceur

55,6 μ g de soude caustique

128,1 μ g de glycérine

Les résultats sont à nouveau au-dessous des limites de sensibilité. Nous les donnons à titre indicatif dans le tableau IV-26.

$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t.\overline{\sigma}$ (%)	QBN dosé (ng)
25,535	2,6	0,80
25,839	3,1	0,59
25,221	3,0	1,53
moyenne		0,097

Tableau IV-26. Dosage de solutions de soude-glycérine en proportions équimoléculaires : 55,6 μ g de NaOH et 128,1 μ g de glycérine.

Dans la première série de dosages, nous avons une moyenne pour QBN de 0,105; dans la deuxième série, QBN vaut 0,093. Nous avons donc dans le mélange soude-glycérine

$$\frac{0,105}{(41,7 + 96,1) \cdot 10^3} = 1,0 \text{ ppm de bore comme impureté dans le premier mélange}$$

et
$$\frac{0,097}{(55,6 + 128,1) \cdot 10^3} = 0,5 \text{ ppm de bore comme impureté dans le second mélange.}$$

Ces deux résultats ne permettent pas de tirer des conclusions rigoureuses. Il est d'ailleurs impossible de dire quelle concentration de bore se trouve dans la soude et quelle concentration de bore, dans la glycérine. Il y a cependant de fortes présomptions pour que la plus grande partie provienne de la glycérine complexant de l'acide borique.

4.8.3 Dosage du bore dans la soude caustique

Le dosage du bore dans la soude caustique, nous l'avons vu au début de ce travail (§ 1.1.2) pose un problème, celui de la diminution du courant d'ions métaborate en milieu alcalin.

Comme Périé et collaborateurs (24,25), nous avons constaté qu'en milieu très alcalin sans réducteur, l'émission décroissait fortement. Pour doser le bore, il fallait dissoudre une pastille de soude caustique dans un volume de traceur dilué pour pouvoir obtenir une solution de composition isotopique homogène. Après avoir ajouté un minimum de glycérine pour obtenir une pastille partiellement calcinée sur le filament de thermoionisation, nous devons concentrer 1 ou 2 ml de solution au volume de quelques μl . Les concentrations ont toujours été effectuées de la même manière dans un creuset en quartz, en platine et même dans un creuset de platine cône (angle au sommet 10°), à $60-70^\circ\text{C}$ sous un courant d'azote pur (Fig. IV-27).

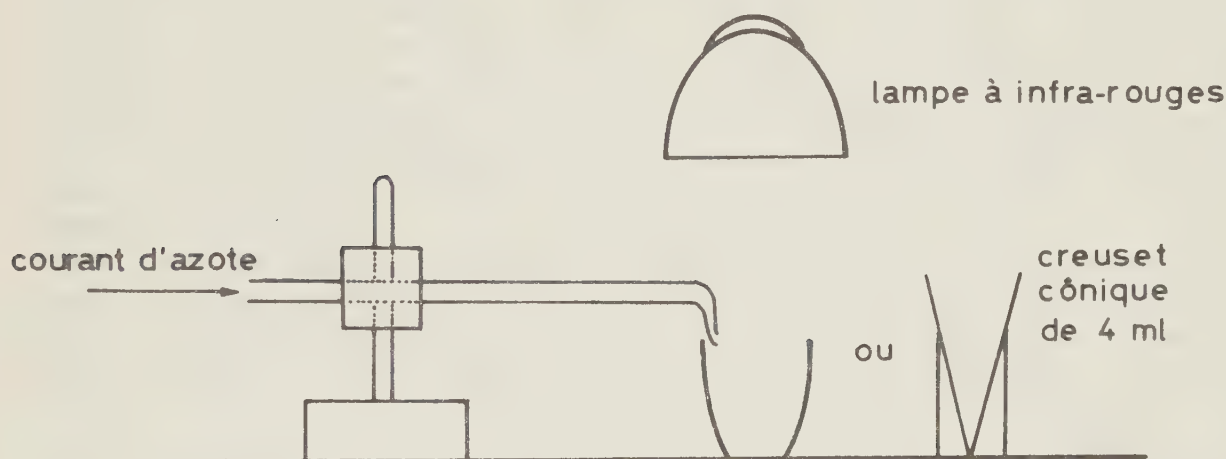


Fig. IV-27. Schéma d'un dispositif de concentration de solution au volume du μl .

Les résultats que nous avons obtenus sont hétérogènes à tel point qu'il est impossible de les utiliser. Les rapports isotopiques mesurés varient de 15 à 26 pour des masses de traceur de 600 à 20 ng. De plus, l'émission d'ions métaborate est toujours très difficile à obtenir, très instable, de telle sorte que les rapports isotopiques sont toujours mal définis et entachés d'une grande imprécision.

Il n'est pas exclu que des mesures donnant des RM voisins de 15 aient été contaminées au cours de la concentration, malgré l'ensemble des précautions prises. Ces renseignements nous ont fait renoncer à ce mode opératoire.

4.8.4 Dosage du bore dans la glycérine (échantillon pro analysi Merck no 430041)

4.8.4.1 Emission de l'ion Na_2BO_2^+ et mode opératoire

Nous avons constaté contre toute attente une nette amélioration de l'émission de l'ion métaborate en présence d'un excès de glycérine. En milieu alcalin, la glycérine s'évapore partiellement au moment où nous la chauffons sur le filament d'évaporation mais calcine en même temps. Nous obtenons ainsi une pastille de volume important soufflée et friable. Quand la décomposition de la glycérine en résidu charbonneux est terminée, on peut procéder à l'analyse du rapport isotopique.

Pour préparer une analyse, nous déposons sur le filament deux fois $1,7 \mu\text{l}$ d'une solution renfermant le traceur, le mélange soude caustique - glycérine ainsi qu'une quantité de glycérine pesée. Nous concentrons les $3,4 \mu\text{l}$ au volume de la glycérine en faisant passer dans le filament d'évaporation un courant de 2 A. Au moment où la glycérine commence à distiller - on voit des gouttelettes de condensation former un filet de fumée - le courant est porté à 2,5 A environ. La glycérine commence à calciner mais il faut faire attention à ce qu'elle ne se "gonfle" pas trop, sinon l'émission et l'extraction seront perturbées par ce volume. Il faut donc diminuer brusquement le courant de chauffage si l'on perçoit un tel danger. On procède ainsi par étapes jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée blanche. Si l'on poursuit trop avant la calcination ou que l'on fasse passer un trop grand courant dans le filament, le dépôt charbonneux brûle et le milieu réducteur disparaît.

Nous donnons dans le tableau IV-28 une comparaison des courants passant dans les filaments et les températures de ceux-ci lors de l'émission de l'ion métaborate en l'absence ou en présence de glycérine en excès : nous faisons les mêmes approximations pour la détermination de la température qu'au § 2.5.2. Nous utilisons des filaments de tungstène, ceux qui donnent dans des conditions déterminées un moins bon rendement de thermoionisation. Les valeurs du tableau IV-28 ont été relevées quand les intensités i_{88} et i_{89} étaient mesurables.

En présence d'un excès de glycérine, la température du filament d'ionisation (850°C environ) est inférieure à la température du même filament (1250°C) quand il n'y a pas d'excès de glycérine par rapport à NaOH. Non seulement l'émission est plus stable, mais elle ne décroît pour ainsi dire pas au cours du temps. La masse de glycérine ajoutée sur le filament est de l'ordre de 10 à 35 mg. Dans ces conditions, le bore contenu dans la glycérine abaisse le rapport isotopique RM mais il n'est jamais en concentration telle qu'il augmente considérablement la masse de bore sur le filament. On ne peut donc pas imputer la stabilité du courant d'ions à cette masse de bore supplémentaire, jamais supérieure à 1 % de la masse du bore traceur.

Rapport soude-glycérine 1 : 1				Rapport soude-glycérine $\ll 1$			
mesures	IH1 (A)	IH2 (A)	Ti °C	mesures	IH1 (A)	IH2 (A)	Ti °C
184	2,9	0	1250	185	2,8	0,05	1080
186	2,9	0,8	1250	187	2,7	0,05	980
189	3,0	0,3	1320	190	2,4	0	780
179	2,8	0,25	1080	180	2,45	0	800
198	2,9	0,4	1250	202	2,3	0,5	650
199	2,8	0	1080	203	2,4	0,3	780
204	2,7	0,5	980				
moyenne	2,9		1250	moyenne	2,5		850

Tableau IV-28. Comparaison des conditions de thermo-ionisation dans la cas où la glycérine est en rapport équimoléculaire avec la soude et dans le cas où elle est en excès. Pour une intensité enregistrée presque égale, la température du filament d'ionisation Ti est inférieure quand il y a un excès de glycérine à celle du filament où la glycérine est en rapport 1 : 1 avec NaOH. IH1: courant passant dans le filament d'ionisation, IH2: courant passant dans le filament d'évaporation.

4.8.4.2 Dosage du bore dans un échantillon de glycérine pro analysi Merck

Nous avons essayé d'effectuer le dosage du bore dans la glycérine selon le principe suivant: à une solution de concentration connue en bore traceur, en soude caustique et en glycérine, où y représente le bore contenu dans la soude caustique, z, le bore contenu dans la glycérine de la solution, on ajoute:

1. une masse de glycérine pesée X qui contient une certaine masse de bore x,
2. une masse différente X' qui renferme x' de bore,
3. rien du tout.

Dans chaque analyse, on déterminera A, B, C, les masses totales de bore dans les équations

$$A = x + y + z$$

$$B = x' + y + z$$

$$C = y + z$$

puis connaissant x, on détermine z et y.

Or nous avons été incapables de concentrer 2 ml d'une solution de traceur au volume de quelques μ l sous un courant d'azote pur sans avoir de contaminations importantes.

L'ensemble des résultats est présenté dans les tableaux IV-29 et IV-30.

mesures	glycérine (mg)	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	t. $\bar{\sigma}$ (%)	QBN dosé (ng)	conc. bore (ppm)
185	42,68	23,55	3,2	4,0	0,09
187	29,06	21,54	1,2	67,1	2,31
181	13,67	21,49	0,3	7,32	0,53
180	14,30	21,40	0,2	7,46	0,52
184	0	13,72		28,6	
179	0	16,60	5,6	18,3	

Tableau IV-29. Dosage du bore dans la glycérine :
2 ml de solution renferment 613,3 ng de traceur,
196,4 μ g de NaOH, 452,2 μ g de glycérine et une
masse de glycérine à doser.

Nous obtenons régulièrement pour les blancs des rapports mesurés RM inférieurs aux rapports mesurés en présence de glycérine. Nous tentons d'expliquer ce phénomène de la manière suivante : dans la première série de mesures (Tableau IV-29), on ajoute 1 ml d'une solution de traceur renfermant 613,1 ng/ml de bore à 1 ml d'une solution de soude à 196,4 μ g/ml et de glycérine à 452,2 μ g/ml. Le pH de cette solution est de 11,4, le pK_{ab} de l'acide borique étant de 9,1.

Le rapport Ca/Cb du couple acide-base vaut $10^{-2,3}$. Il y aura donc toujours un peu d'acide borique dans la solution. Il se pourrait qu'à la température de 60 à 70 °C, sous un courant d'azote, l'acide borique distille ou soit entraîné avec les vapeurs d'eau : sa pression de vapeur est relativement élevée.

Dans la deuxième série de mesures (Tableau IV-30), on mélange 1 ml d'une solution de traceur à 122,6 ng/ml avec 1 ml d'une solution renfermant 19,6 μ g/ml de NaOH et 45,2 μ g/ml de glycérine. Le pH est de 10,4 et le rapport Ca/Cb du couple vaut $10^{-1,3}$. On constate les mêmes phénomènes.

mesures	glycérine (mg)	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	$t.\bar{o}$ (%)	QBN dosé (ng)	conc. bore (ppm)
201	36,49	13,15	2,5	6,3	0,17
202	70,96	13,14	2,4	6,2	0,09
197	9,30	8,62	1,4	12,8	1,6
196	18,90	7,81	3,2	14,8	0,78
198	0	7,89	2,0	14,5	
203	0	14,34	1,4	5,2	

Tableau IV-30. Dosage du bore dans la glycérine :
2 ml de solution renferment 122,6 ng de bore tra-
ceur, 19,6 μg de NaOH, 45,2 μg de glycérine et
une masse de glycérine à doser.

Pour une contamination du même ordre de grandeur, si la masse de traceur diminue, le rapport mesuré diminuera. C'est le cas ici. La glycérine formant des complexes avec l'acide borique de pK_{ab} inférieurs à celui de l'acide libre, empêchera celui-ci de se volatiliser. C'est pourquoi, pensons-nous, les rapports isotopiques des blancs sont systématiquement plus faibles que les rapports des mesures. Ces phénomènes ne sont pas très reproductibles et dépendent certainement de l'intensité du courant d'azote, de la température et des contaminations du milieu ambiant.

4.8.5 Conclusion

Cette série de dosages directs avec concentration dans des creusets en platine ou en quartz sous courant d'azote donne des résultats désastreux. Les concentrations faites avec un soin particulier ne permettent pas de donner des résultats satisfaisants : un volume de 2ml concentré jusqu'à quelques μl fait qu'une importante surface ayant été au contact de la solution se trouve séchée mais reste couverte par une fine pellicule de composés solides qu'il est impossible d'enlever sans faire de rinçage. Il est clair que le volume final, même s'il a été légèrement augmenté par l'addition de portions d'eau de l'ordre du μl pour essayer de rincer les parois ne renferme pas la masse de bore initiale. Nous nous rendons bien compte qu'un tel procédé n'est pas rapide et que la pollution du milieu d'analyse est difficile à enrayer.

Nous devons par la suite palier à ces difficultés en essayant de récupérer une faible quantité d'un mélange bore traceur et bore naturel dans un volume aussi petit que possible pour ne devoir effectuer qu'un minimum de concentration et faire cette séparation dans un milieu isolé de l'extérieur.

La microdistillation isothermique nous a semblé parfaitement convenir. Elle permet en outre de séparer le bore du strontium qui pourrait se trouver dans le milieu à analyser.

LA MICRODISTILLATION ISOTHERMIQUE DE L'ACIDE BORIQUE SOUS FORME D'ESTER TRIMETHYLBORIQUE

5.1 Introduction

Nous avons vu à la fin du chapitre précédent qu'il était souhaitable de pouvoir isoler le bore avant de mesurer son rapport isotopique au spectromètre de masse. Le mode de séparation adéquat nous semblait être la microdiffusion. Cette séparation permet de faire passer de faibles masses de bore qui se trouvent souvent en milieu acide dans une solution neutre ou alcaline de volume plus restreint.

On évite ainsi une neutralisation de la solution initiale qui provoquerait une importante gangue lors de la préparation de l'analyse pour le spectromètre de masse.

Peu d'autres méthodes de séparation pouvaient convenir aux conditions d'analyse par spectrométrie de masse parce qu'elles exigent des concentrations de solutions ou de trop grandes concentrations en bore.

5.1.1 Bibliographie des méthodes de séparation

Généralement, le bore est séparé de son milieu sous forme d'acide borique. Outre les méthodes de séparation par électrolyse déjà citées au § 1.2 et celle par échangeur d'ions, non pas du bore mais de tous les cations et anions d'acides forts renfermés dans le milieu à analyser, la méthode de séparation par distillation de l'ester triméthylborique est la plus couramment utilisée.

5.1.1.1 Séparation par distillation

Luke (45) propose une méthode de distillation de traces de bore avec un rendement de 90 % lorsque le bore est contenu dans 1 ml d'eau distillée et 25 ml de méthanol. Le rendement de la séparation diminue quand le volume augmente : il est de 50 % pour un mélange de 4 ml d'eau et 25 ml de méthanol. Selon l'auteur, l'acide sulfurique rend impossible une distillation complète.

Spicer et Strickland (46) ont mis au point une méthode de distillation du bore, impureté de substances solubles dans le méthanol. Ils distillent complètement le méthanol. Pour les substances peu solubles dans le méthanol, ils ajoutent une quantité d'eau suffisante pour les dissoudre, puis ils distillent à sec après avoir ajouté du méthanol. Les distillats de méthanol contiennent des masses de bore de l'ordre du μg et peuvent être évaporés sans perte si l'on prend soin d'ajouter de la soude et de la glycérine.

Les méthodes de Philipson (47), de Owen (48), de Wojtowica et collaborateurs (49) et de Masatoshi (50) n'apportent que quelques changements dans les modes opératoires.

5.1.1.2 Séparation par échangeur d'ions

Récemment Gorenc et collaborateurs (51) ont appliqué la séparation par échangeur d'ions à la technique de la dilution isotopique en éliminant avec une résine Dowex 50 W-X 8 tous les cations renfermés dans des eaux dont ils veulent doser le bore. Ils font de même pour les anions des acides forts qui, selon eux, peuvent gêner la thermoionisation du bore, en utilisant une résine Dowex 3. Les acides carbonique et silicique ne sont pas retenus. Ils ajoutent à la solution déionisée 10 à 20 μg d'hydroxyde de sodium et une quantité équimoléculaire de 1,2,3 - propanetriol. Ils l'évaporent à sec et reprennent le résidu par quelques gouttes d'eau afin de pouvoir effectuer l'analyse par spectrométrie de masse. Ils peuvent grâce à cette méthode déterminer des masses de l'ordre du microgramme dans un volume de 40 ml d'eau. Leur méthode de dosage ne permet pas de descendre au-dessous du ppm.

5.1.1.3 Séparation par microdiffusion

A notre connaissance, seuls Umland et Janssen (52) l'ont étudiée. Ils préconisent une séparation différente de ce que l'on nomme habituellement microdiffusion, parce qu'ils ne mélangent aucun réactif mais les laissent simplement entrer en contact par l'intermédiaire de la phase gazeuse. Leur procédé, s'il est efficace, permet de faire une mise en solution simultanément avec la séparation.

Pour mener à chef leur travail, ces auteurs prennent en considération les points suivants :

- le chemin conduisant le bore du lieu de réaction à l'absorbant doit être le plus court possible
- la température de la chambre de réaction doit être aussi élevée que possible pour augmenter la vitesse de formation de l'ester triméthylborique
- la chambre de diffusion doit supporter une pression de plusieurs atmosphères car la température de réaction est supérieure aux points d'ébullition du méthanol et de l'ester triméthylborique et parce qu'en introduisant l'échantillon à analyser dans l'acide sulfurique concentré, il peut se dégager des gaz, en particulier de l'hydrogène avec les métaux.

Manipulation : comme récipients de réaction et d'absorption, on utilise deux petits creusets en platine suspendus l'un au-dessus de l'autre au

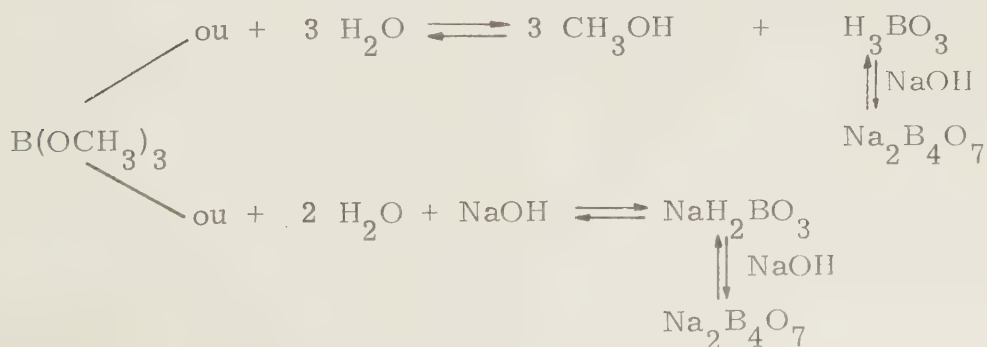
moyen de fils de platine, de manière à ce que subsiste entre les creusets, un espace permettant une bonne diffusion. Le tout est placé dans une bombe de Wurzschnitt en nickel fermée hermétiquement par deux anneaux vissés l'un dans l'autre. Le creuset inférieur reçoit l'échantillon et l'acide sulfurique concentré; l'autre, l'absorbant, de petites pastilles de soude. Avec une solution de soude concentrée, une grande partie de l'eau diffusera dans l'acide sulfurique; l'eau empêche ainsi la formation de l'ester. Le méthanol nécessaire est placé au fond de la "bombe de Wurzschnitt". La température de réaction la plus favorable est de 110 à 120 °C. Il faut de 6 à 12 heures pour effectuer une séparation satisfaisante de masses de bore de l'ordre du milligramme à condition qu'il n'y ait pas de fluor.

5.1.2 Conditions générales

L'acide borique forme des esters volatils en milieu acide et déshydratant. Les points d'ébullition des esters de l'acide borique augmentent avec le poids moléculaire de l'alcool. Ainsi, l'ester triméthylborique bout à 67 - 68 °C, l'ester triéthylborique à 120 °C. La formation d'ester triméthylborique paraît la plus avantageuse. Les acides pouvant servir de déshydratants et de catalyseurs d'estérification sont l'acide sulfurique et l'acide p-toluène sulfonique, solubles dans le méthanol. L'acide sulfurique réagit violemment avec le méthanol, contrairement à l'acide p-toluène sulfonique. Ces deux acides forment des esters à hauts points d'ébullition (292 °C pour l'ester de l'acide p-toluène sulfonique et 188 °C pour celui de l'acide sulfurique). Il semble donc que le p-toluène sulfonate de méthanol ait une pression partielle inférieure à celle du sulfate de méthanol dans les mêmes conditions. Nous avons choisi l'acide sulfurique comme agent de réaction parce qu'il élève rapidement la température du milieu de réaction lorsqu'on le mélange au méthanol. L'acide p-toluène sulfonique ne convient pas car sa pression de vapeur est telle qu'il acidifie très rapidement l'absorbant, même sans méthanol, ce qui annihile le rôle de l'absorbant. La microdiffusion de l'acide borique dépend d'une réaction chimique principale et d'une réaction secondaire (absorption de l'acide borique) qui déplace l'équilibre de la première réaction. Nous avons comme réaction principale



et comme réaction secondaire



La deuxième réaction dépend de la pression de vapeur de l'ester triméthylborique. Nous travaillons un peu au-dessus de son point d'ébullition, entre 70 et 72 °C pour augmenter la vitesse de microdiffusion. Nous étudierons cette séparation successivement dans des cuves standard de marque Falcon en polystyrol, puis dans deux sortes de cuves en téflon pour déterminer l'influence des différents facteurs sur la séparation, volume de l'absorbant, volume du méthanol par rapport au volume de l'acide, etc.

La dilution isotopique n'exige pas une séparation quantitative mais le rendement doit être constant : les réactifs contenant une faible proportion de bore doivent contaminer la masse du traceur utilisé uniformément. Si, pour une masse de réactif donnée, la masse de traceur séparée par microdiffusion varie, le rapport isotopique $RM = i_{10}/i_{11}$ varie non significativement. L'équation IV(9) peut s'écrire

$$\frac{QBT}{QBN} = \frac{RM - RN}{RT - RM} \cdot \frac{10 \cdot RT + 11}{10 \cdot RN + 11} \quad V(1)$$

QBT / QBN dépend de RM , les autres conditions étant fixées. Pour une séparation reproductible de rendement r , nous mesurerons un $RM = f(r \cdot QBT / r \cdot QBN)$ si l'absorbant ne renferme pas de bore.

Dans le même cas, si l'absorbant est contaminé par le bore, RM est fonction de QBT, QBN et de la masse de bore renfermée dans l'absorbant QBI :

$$RM = f\left(\frac{r \cdot QBT}{r \cdot QBN + QBI}\right) \quad V(2)$$

la mesure d'un blanc permet de déterminer la valeur de QBI :

$$RM = f\left(\frac{r \cdot QBT}{QBI}\right)$$

Si le rendement de microdiffusion n'est pas reproductible, nous disposerons d'une seule relation dans laquelle se trouvent deux inconnues, r et le rapport QBT / QBN , ce qui rend tout dosage impossible après la séparation. Les impuretés en bore des réactifs autres que l'absorbant rentrent dans la masse de bore dosée QBN .

Remarque : il nous a semblé judicieux de placer au § 5.4 un certain nombre de remarques et manipulations annexes à la séparation par microdiffusion. Nous nous y référerons en cours de route.

5.2 Microdiffusion de 100 ng de bore dans des cuves en polystyrol "Falcon"

5.2.1 Introduction

L'analyse par spectrométrie de masse est souvent longue, si bien qu'il nous a paru nécessaire d'étudier la cinétique et les différents facteurs intervenant dans la microdiffusion par fluorimétrie. Nous utilisons la méthode mise au point dans les laboratoires de l'Institut (1, 2, 3).

Les cuves utilisées sont des cuves Falcon no 7004 de la Dickinson & Cie. Elles sont stériles et propres et conviennent fort bien pour un dosage fluorimétrique du bore après la séparation mais en revanche, elles sont inutilisables pour un dosage par spectrométrie de masse : ces cuves contiennent en effet une proportion non négligeable de strontium comme l'ont montré les analyses 191 et 192. La microdiffusion de 61 ng de bore traceur dans les conditions optimales n'a pas permis d'obtenir le spectre de masse du bore : seul le spectre du strontium est apparu dans des conditions thermiques douces comme dans des conditions drastiques.

Nous avons donc entrepris cette étude pour déterminer les conditions de distillation isothermique optimales tout en sachant qu'il faudrait trouver un système de récupération différent du bore lors de la microdiffusion, par exemple, en le recevant directement sur le filament d'évaporation d'une unité de thermoionisation.

Les cuves Falcon sont très "mouillantes" si bien que force nous fut de travailler avec des volumes inférieurs au millilitre : ce qui est une limitation des possibilités de la séparation qui nous a cependant permis d'étudier une cinétique de microdiffusion dans laquelle les volumes des solutions n'interviennent pas. Dans toutes les autres cuves où les volumes utilisés pouvaient être dix fois plus grands, nous constatons que la vitesse de microdiffusion diminue d'autant plus rapidement que le volume de la solution extérieure renfermant le bore à séparer (en solution dans l'acide sulfurique et le méthanol) augmente. Le volume de l'absorbant, solution intérieure de la cuve, n'intervient pas. Conway (53) le signale dans son livre "Microdiffusion Analysis", à propos de l'ammoniac.

5.2.2 Courbes d'étalonnage pour le dosage fluorimétrique du bore

5.2.2.1 Appareillage optique

Les mesures de fluorescence ont été effectuées au moyen d'un fluorimètre Eppendorf équipé d'un multiplicateur de photons et d'une lampe à mercure. La sélection des longueurs d'onde se fait à l'aide de deux filtres, le premier de 366 nm pour l'excitation, le second de 450 à 3000 nm pour la fluorescence. L'appareil est calibré par l'étalon fluorescent no 5554.

5.2.2.2 Mode opératoire

Dans un ballon jaugé de 10 ml, on pipette à partir d'une solution renfermant 100 ng/ml de bore le volume adéquat pour obtenir une concentration en bore de 1,0 à 30,0 ng/ml. On ajoute 1,3 ml d'une solution sulfurique de 2, hydroxy-4, méthoxy-4', chloro-benzophénone (HMCB) à 5,5 mg/100 ml que l'on conserve au frais, à l'abri de la lumière, à 4°C. On complète enfin à 10 ml avec de l'acide sulfurique pro analysi Merck. On développe la fluorescence à 70 °C pendant 35 minutes, puis on la mesure après 15 minutes de refroidissement (1,2).

5.2.2.3 Courbe et dosage du bore dans NaOH

Nous donnons à la figure V-1 la courbe d'étalonnage, moyenne de quatre séries de mesures. Nous constatons un tassement de la droite d'étalonnage pour des concentrations en bore supérieures à 25 ng/ml. Nous travaillerons dans la zone de la droite comprise entre 1 et 12 ng/ml, si bien que nous ne tiendrons pas compte de ce phénomène.

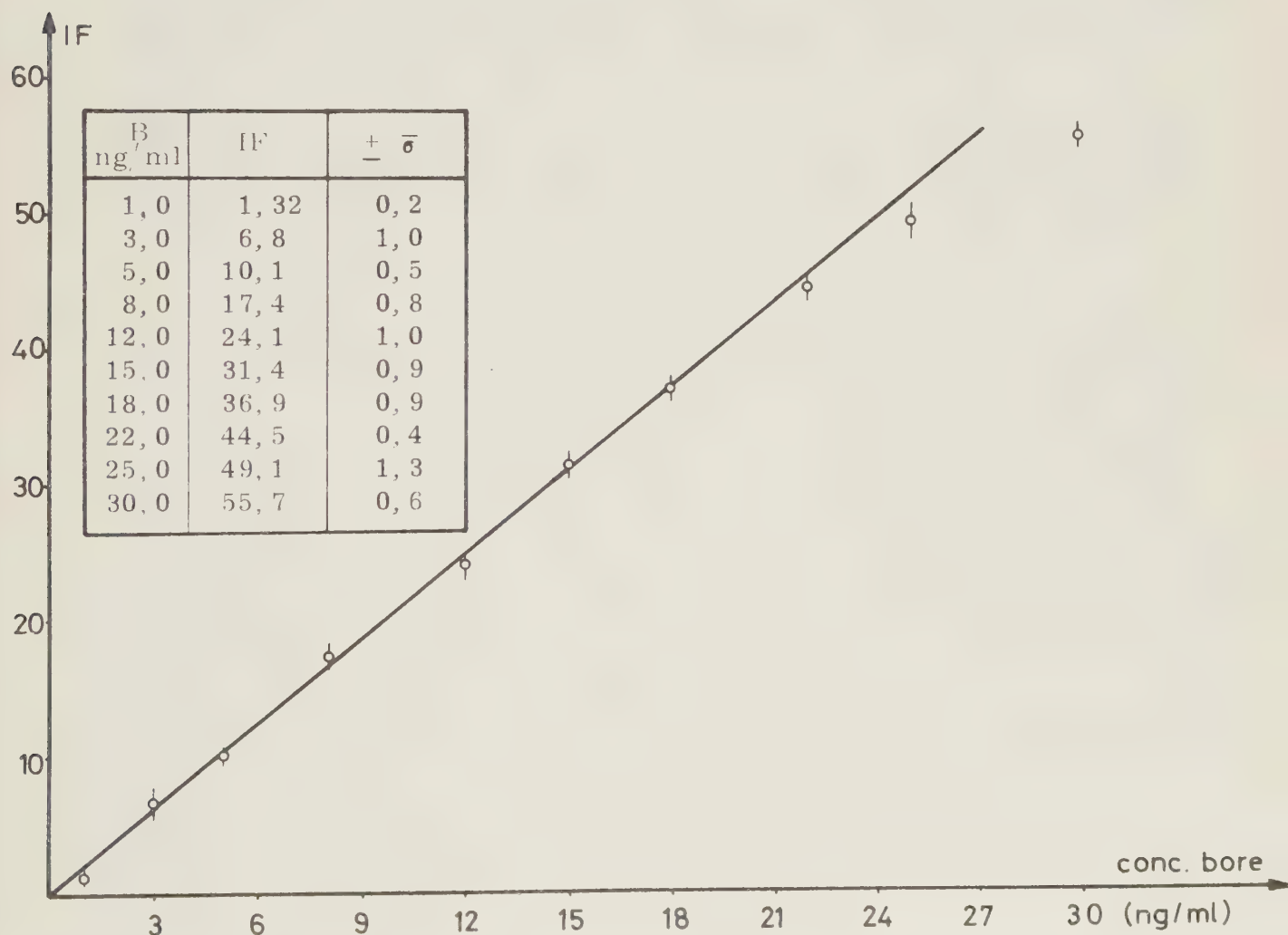


Fig. V-1. Courbe moyenne d'étalonnage. Concentrations de 1 à 30 ng/ml de bore. Nombre de mesures pour chaque point : 4. Pente : 2,05.

Au cours de notre travail, nous avons changé le photomultiplicateur et modifié l'électronique de la stabilisation du courant : la droite d'étalonnage s'en est trouvé modifiée et sa pente est passée de 2,05 à 2,40, la précision restant la même. Les blancs ont toujours eu la même intensité de fluorescence et ont toujours varié entre 14 et 20.

Nous avons évalué la fraction de bore contenue dans la soude caustique pro analysi Merck no 399066, utilisée pour notre étude en spectrométrie de masse. Nous en avons pesé 220,3 mg. La mise en solution a été effectuée dans un ballon jaugé de 10 ml avec 2 ml d'acide sulfurique concentré pro analysi Merck. Après avoir refroidi le ballon sur de la neige carbonique, nous avons ajouté le réactif et complété à 10 ml. L'intensité de fluorescence nette vaut 2, ce qui correspond à environ 0,04 ppm.

5.2.3 Influence du méthanol sur la microdiffusion de 100 ng de bore dans 0,1 ml d'acide sulfurique concentré

L'expérience nous a montré que l'on ne peut ajouter plus de 0,1 ml de solution sulfurique dans une cuve Falcon pour pouvoir fermer celle-ci avant que l'acide ne se mélange au méthanol. C'est la seule grandeur que nous avons gardée constante au cours de notre travail.

La réaction de l'acide sulfurique avec le méthanol est plus ou moins énergique suivant le rapport des réactifs. Elle est très douce si l'on met peu de méthanol par rapport à l'acide. Pour des proportions plus grandes, le méthanol se condense sur le couvercle de la cuve. Il se volatilise à nouveau lorsqu'on place la cuve dans une étuve à 70 °C.

Quel rôle le méthanol joue-t-il dans la séparation ?

Nous avons conçu deux expériences en parallèle. La première série de mesures a été faite dans des conditions habituelles, c'est-à-dire que les cuves de Conway ont été portées à 70 °C pendant 30 minutes dans une étuve thermostatisée. Pour accélérer cette microdistillation, nous avons cherché à augmenter la surface des solutions par une agitation adéquate et pour ce faire, nous avons construit un appareil permettant de fixer quatre cuves de Conway sur un support en aluminium.

Les couvercles des cuves sont serrés par un anneau boulonné par quatre vissees imbus M4 au support. Ainsi, ils ne peuvent se déplacer au cours de l'agitation. Le support était muni primitivement d'un chauffage électrique. Mais il est bien plus simple de monter tout le système de la figure V-2 dans une étuve à 70 °C.

Le support des cuves est posé sur une base métallique dans laquelle ont été fraisées trois rainures où peuvent se déplacer trois billes. Nous diminuons ainsi fortement le frottement du support lorsqu'il est agité à 50 cycles/sec. par un vibreur Chemap. L'inertie du support est telle que l'amplitude de la vibration est inférieure à 0,5 mm. On voit cependant à la surface des liquides des ondes assez fines en amplitude se former.

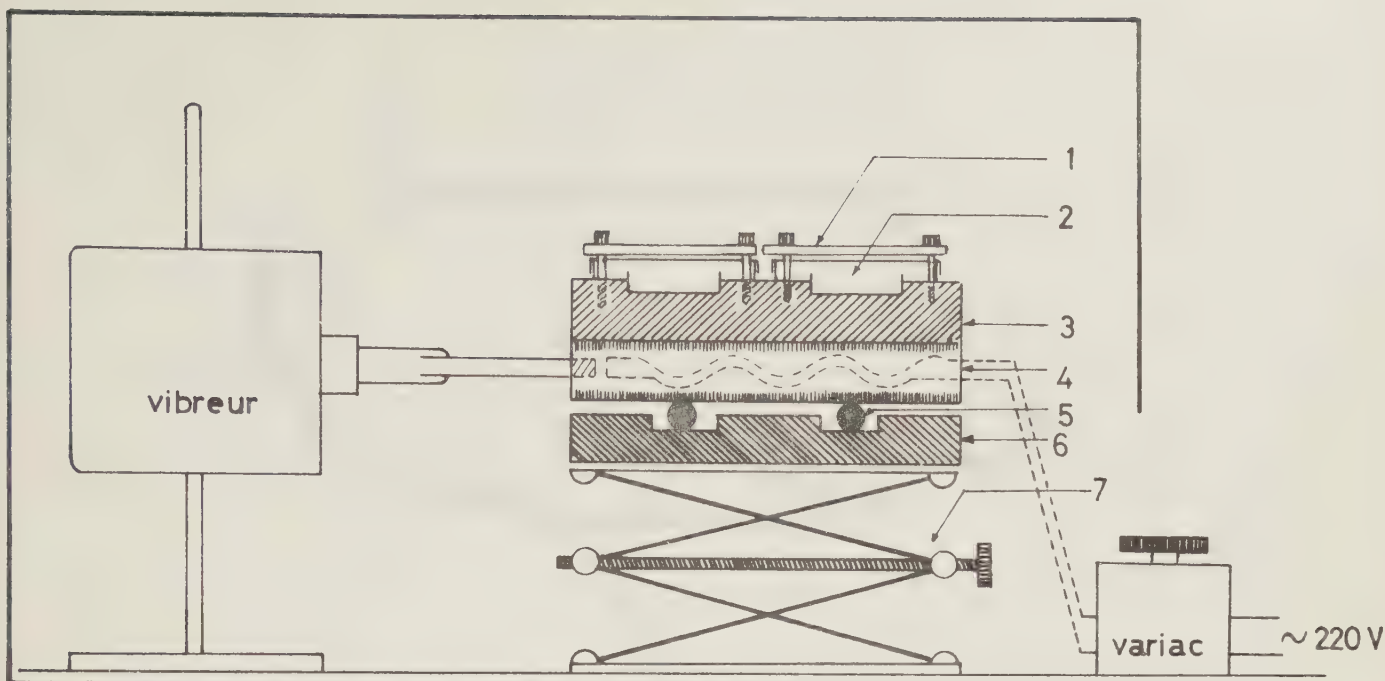


Fig. V-2. Schéma de l'appareillage servant à "vibrer" les cuves de microdiffusion durant la séparation.
 1. anneaux de serrage des cuves, 2. cuves de microdiffusion, 3. support, 4. chauffage du support enlevé par la suite, 5. billes, 6. plaque fixe, 7. élévateur.
 Le tout est mis dans une étuve à 70 °C.

5.2.3.1 Mode opératoire

Les cuves Falcon ont une enceinte intérieure d'un niveau plus bas que l'enceinte extérieure. Cette dernière est séparée par une paroi ce qui augmente la distance entre les solutions du compartiment extérieur avant qu'elles ne se mélangent (Fig. V-3).

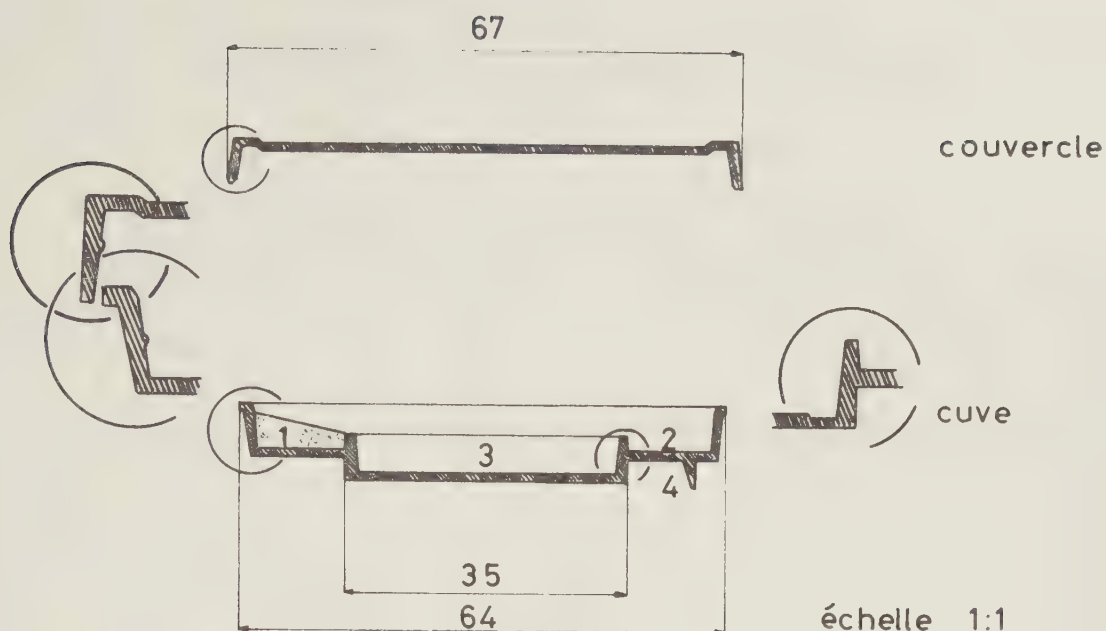
Les bords des cuves sont légèrement enduits de graisse au silicone Bayer de haute viscosité.

Chaque point de la courbe est déterminé par un ensemble de trois mesures et d'un blanc. Les cuves en matière plastic sont jetées après usage.

On met dans les cuves de microdiffusion successivement

- 0,5 ml d'une solution de NaOH à 2 $\mu\text{g/ml}$ dans l'enclave centrale
- 0,1 ml d'acide sulfurique pro analysi Merck pour le blanc ou 0,1 ml de la solution à analyser dans le compartiment extérieur près de la paroi mitoyenne, ainsi que le méthanol de l'autre côté.

Immédiatement après l'adjonction de ce dernier, on ferme la cuve hermétiquement.



Les parties agrandies de la cuve montrent des rainures qui la rendent plus mouillante. Le couvercle s'adapte exactement sur le bord de la cuve.

Fig. V-3. Coupe schématique d'une cuve de microdiffusion Falcon no 7004. 1, paroi mitoyenne séparant en deux le compartiment extérieur, 2, compartiment extérieur de diamètre de 64 mm, 3, compartiment intérieur de diamètre de 35 mm, 4, pieds surélevant légèrement le compartiment intérieur dont le niveau est plus bas que celui de l'extérieur.

Les volumes entrant en réaction sont assez faibles pour qu'il n'y ait pas besoin de fixer le couvercle à l'aide de pinces : la graisse suffit à maintenir le couvercle en place et la fermeture hermétique. On laisse les cuves à l'étuve durant 30 minutes. Dans le cas où elles sont vibrées, on les fixe sur le support décrit au-dessus. A la fin de cette période de distillation isothermique, on ouvre les cuves, on prélève le contenu de l'enceinte intérieure et on le met dans un ballon jaugé de 10 ml. On lave l'enclave intérieure trois fois avec 2 ml d'acide sulfurique que l'on introduit dans le ballon jaugé. On procède ensuite comme nous l'avons décrit au § 5.2.2.

5.2.3.2 Résultats

Nous donnons dans le tableau V-4 les rendements en % des microdiffusions avec ou sans agitation. Nous avons en général fait trois mesures pour chaque point, sauf lorsque les résultats nous semblaient peu satisfaisants.

La figure V-5 donne l'allure des courbes obtenues.

volume MeOH (ml)	sans agitation			avec agitation		
	nb	B/ (%)	$\pm \bar{\sigma}$	nb	B/ (%)	$\pm \bar{\sigma}$
0,010	3	8,7	0,3			
0,025	3	5,5	0,4			
0,050	6	6,4	0,7			
0,075	3	15,8	1,7			
0,10	5	15,5	0,7	3	23,5	3,7
0,15	5	39,5	1,1			
0,20	3	75,2	1,7	3	76,5	0,4
0,30	9	99,6	0,8	3	82,2	1,0
0,40	3	99,8	3,1	3	97,6	2,1
0,50	6	102,5	2,0	3	115,0	1,3
0,60	3	103,7	8,4	6	72,3	6,2

Tableau V-4. Rendement de microdiffusion du bore (symbolisé par B/) en fonction du volume de méthanol ajouté à 0,1 ml d'acide sulfurique renfermant 100 ng de bore.

nb : nombre de mesures, $\bar{\sigma}$: écart standard sur la moyenne.

Le rendement de séparation en fonction du volume de méthanol dans le cas où la cuve n'est pas agitée montre que dès 0,3 ml de méthanol, on peut considérer la séparation comme quantitative. Il n'en va pas de même lorsqu'on agite. La chute du rendement pour un volume de 0,6 ml de méthanol nous a étonnés : nous supposons qu'elle est due au fait que le volume de solution du compartiment central diminue fortement et que par conséquent, le pH diminue fortement (nous étudierons ces deux phénomènes aux § 5.2.6.1 et 5.2.6.2), si bien que la microdiffusion du bore se fait dans les deux sens.

Ainsi, pour de faibles volumes, l'agitation n'augmenterait que la vitesse de deux réactions secondaires : la vitesse d'évaporation de l'eau et la vitesse de la microdiffusion du sulfate de diméthyle.

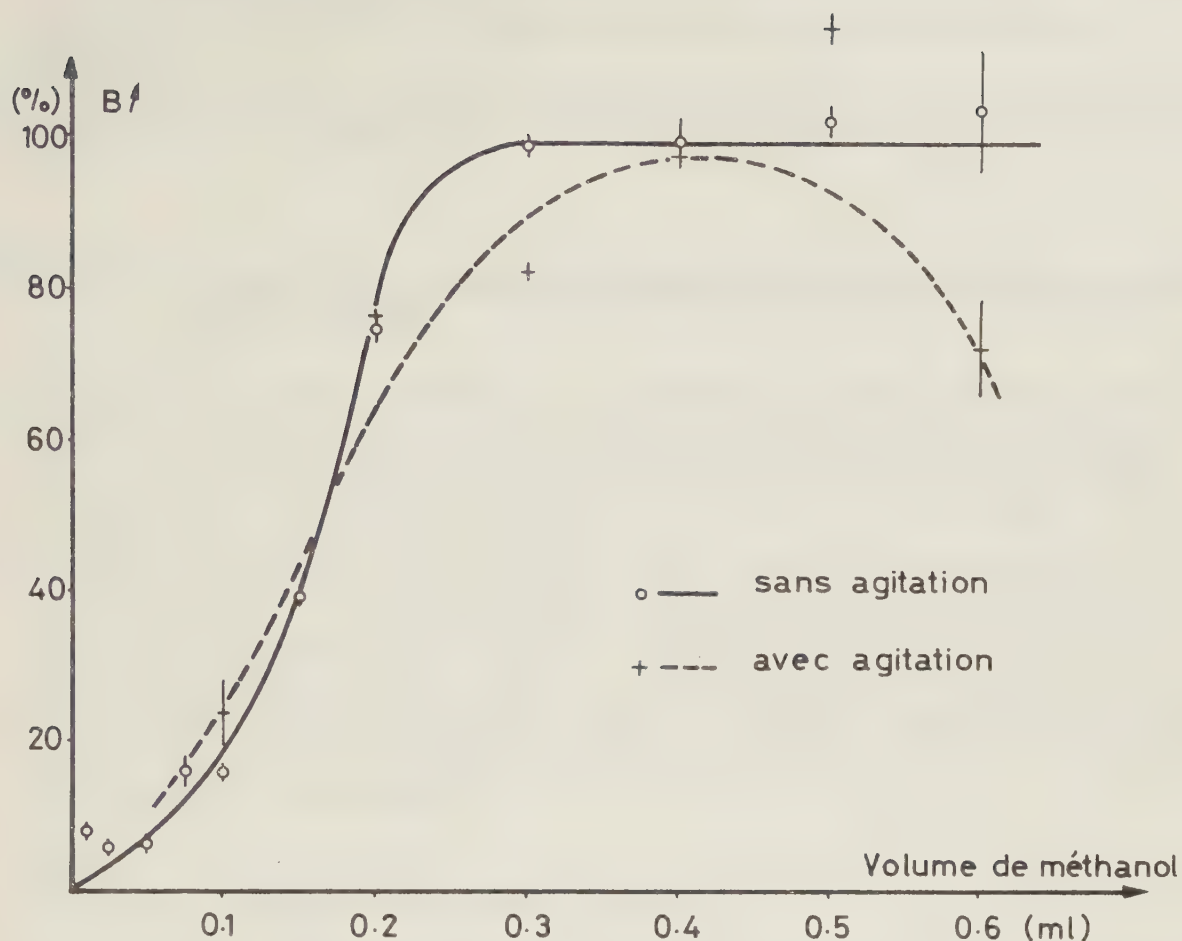


Fig. V-5. $B_f = f(\text{volume de méthanol})$
 100 ng de bore dans 0,1 ml H_2SO_4
 0,5 ml de NaOH à 2 $\mu\text{g/ml}$
 30 minutes de microdiffusion à 70°C.

Comme nous le verrons au § 5.2.6, la cinétique de microdiffusion est si rapide que les réactions secondaires sont bien des réactions perturbant un état d'équilibre.

Nous nous contenterons par la suite de faire les séparations dans des cuves Falcon sans agitation.

Sur les courbes de la figure V-5, nous avons reporté la valeur de l'écart standard sur la moyenne. Les valeurs supérieures à 100 % de rendement peuvent provenir

- ou d'erreurs de pipetage : les volumes d'acide sulfurique concentré de l'ordre de 0,1 ml coulent assez mal dans les pipettes,
- ou d'erreurs dues aux courbes d'étalonnage.

Un volume de 0,3 à 0,4 ml de méthanol permet d'assurer un rendement de microdiffusion satisfaisant. Nous utiliserons désormais le volume de 0,3 ml de méthanol. Un volume plus grand pose des problèmes de manipulation.

Signalons ici que nous nous demanderons par la suite quelle est la signification de ce rapport de 3 : volume de méthanol/volume d'acide sulfurique.

5.2.4 Influence du volume de l'absorbant et de la masse de NaOH qui s'y trouve

Nous nous sommes demandé si la masse de soude caustique jouait un rôle dans l'hydrolyse de l'ester triméthylborique, s'il en fallait ou non, si la soude jouait un rôle à elle seule ou si le volume du solvant dans lequel elle se trouvait, avait son importance. C'est pourquoi nous avons conçu trois séries d'expériences.

Dans la première, nous avons mis des volumes croissants d'une solution de NaOH à 2,0 $\mu\text{g/ml}$ pour déterminer à partir de quel seuil un rendement maximum est atteint. La masse de soude estimée nécessaire sera gardée constante dans la seconde série et le volume d'eau servant d'absorbant variera. Enfin, dans la troisième série, nous remplacerons l'eau par du méthanol. Nous verrons ainsi si l'eau et la soude sont nécessaires indépendamment.

5.2.4.1 Influence de la masse de soude

On place au centre des cuves de microdiffusion différents volumes d'une solution de NaOH à 2,0 $\mu\text{g/ml}$, puis à l'extérieur, 0,1 ml de solution sulfurique renfermant 100 ng de bore et 0,3 ml de méthanol. La microdiffusion s'effectue à 70 °C pendant 30 minutes. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure V-6.

La masse minimum d'hydroxyde de sodium est de 0,6 μg . La courbe de la figure V-6 ne permet pas de dire s'il faut au moins 0,6 μg ou s'il faut 0,6 μg et 0,3 ml de solution. Par la suite, nous utiliserons la masse de 0,8 μg de NaOH pour être sur le palier de la courbe. Une plus grande masse pourrait être source de contaminations trop importantes. Nous avons eu l'occasion de refaire la même expérience dans une cuve en téflon mais en utilisant une solution de NaOH à 2,51 mg/ml sans que les résultats soient modifiés. Seuls les blancs avaient tendance à augmenter légèrement.

Nous nous demandons même si l'hydroxyde de sodium est indispensable, puisque nous verrons au § 5.2.6.1 que la solution de récupération devient très vite acide et qu'à ce moment-là, la soude caustique ne peut plus jouer un grand rôle.

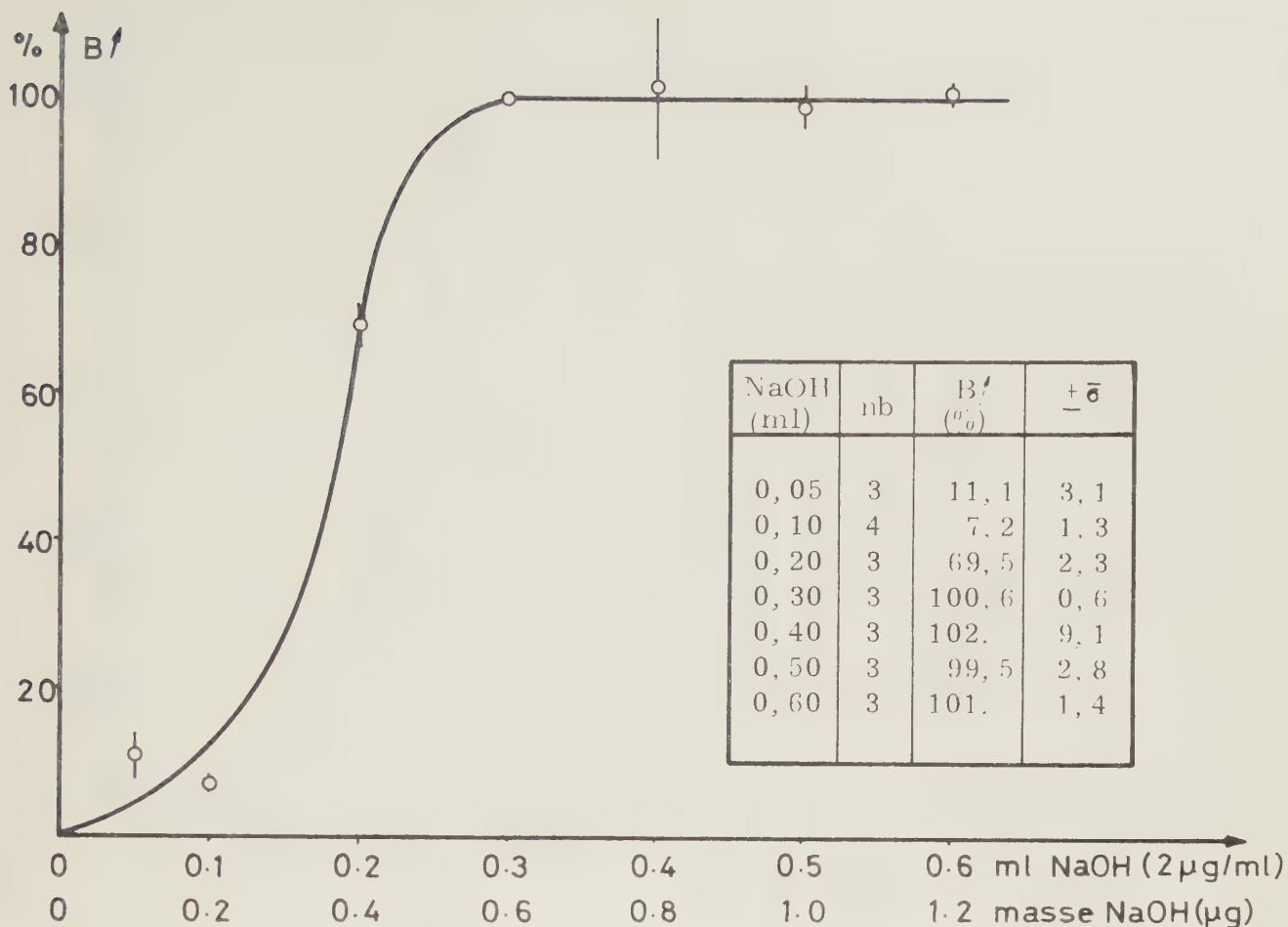


Fig. V-6. Rendement de la séparation de 100 ng de bore par microdiffusion en fonction de la masse de soude renfermée dans l'absorbant.

5.2.4.2 Influence du volume d'eau de récupération pour une masse de soude constante

Déposons dans le compartiment intérieur d'une cuve un certain volume d'eau compris entre 0,05 et 0,6 ml et renfermant 0,8 µg de NaOH, dans le compartiment extérieur 0,1 ml de solution sulfurique renfermant 100 ng de bore et 0,3 ml de méthanol. Pour le reste, nous procédons comme indiqué aux § 5.2.2 et 5.2.3.

Deux essais effectués avec une pastille de soude solide comme absorbant montrent que le rendement de microdiffusion est quasi nul. Ceci peut provenir de la faible surface de la pastille qui peut être recouverte par une couche de sulfate de diméthyle et d'ester triméthylborique. Une pastille de soude broyée donne un résultat aberrant dû aux contaminations que nous n'avons pu éviter au cours du broyage. Nous n'avons pas fait entrer ces résultats dans la courbe de la figure V-7, car les masses d'hydroxyde de sodium étaient fort différentes.

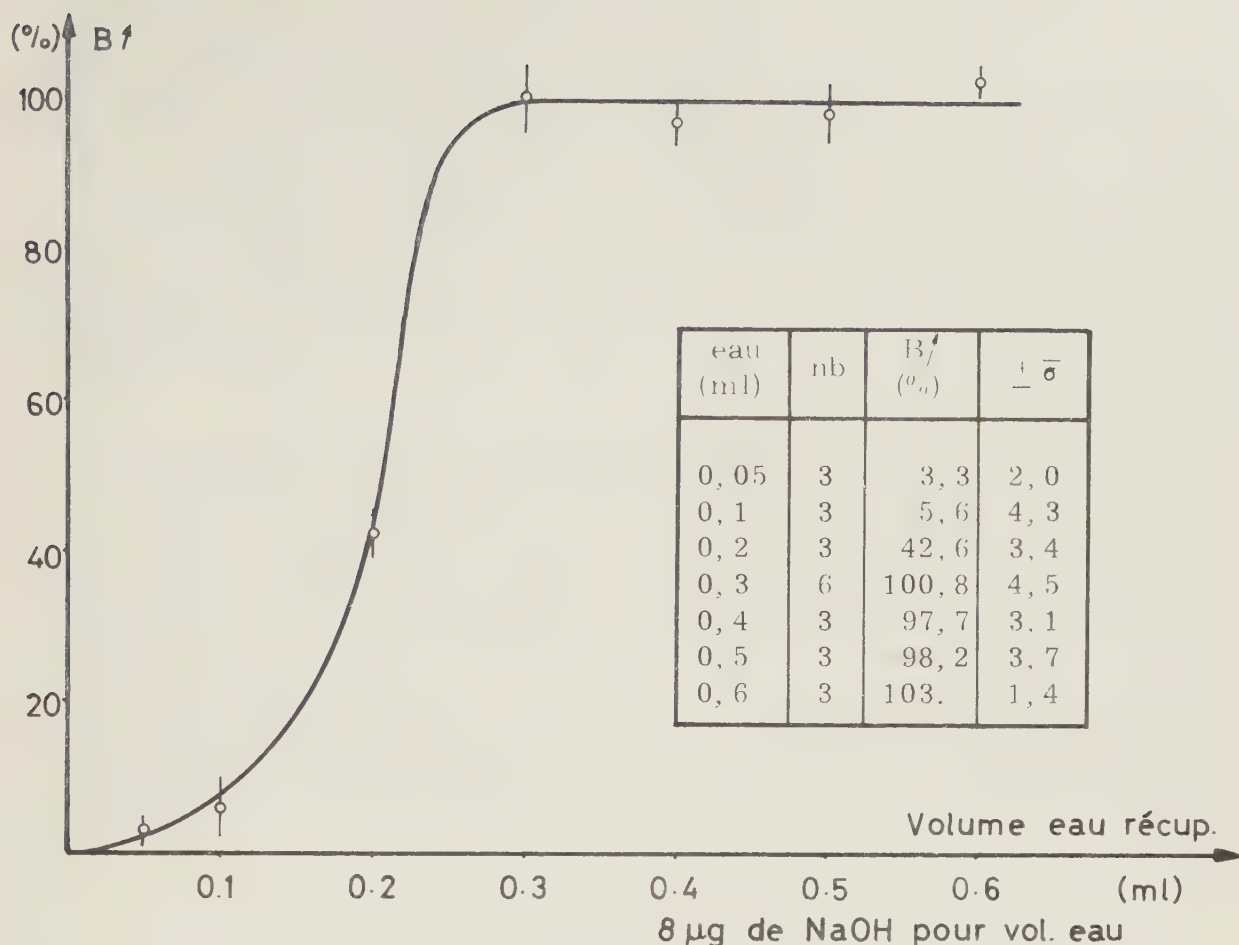


Fig. V-7. Influence du volume d'eau servant d'absorbant sur le rendement de microdiffusion pour 100 ng de bore.

La figure V-7 montre la relation qui existe entre le rendement de la microdiffusion et le volume d'eau du compartiment intérieur renfermant 0,8 μg de NaOH. Il y a une certaine analogie entre l'allure en S des courbes des figures V-6 et V-7. Le point d'inflexion de la deuxième courbe correspond à un plus grand volume de l'absorbant. Ce qui tend à prouver qu'il y a bien deux phénomènes simultanés puisque, pour des conditions d'équilibre différentes - pour un volume de 0,2 ml par exemple -, le rendement est différent selon que l'on a 0,4 ou 0,8 μg dans ce volume. 0,3 ml d'eau recouvre entièrement le compartiment intérieur d'une cuve Falcon (environ 8,9 cm^2) et a une épaisseur d'environ 0,25 ml. Mais c'est là une limite : pour des volumes plus petits, une partie de l'alvéole centrale n'est pas mouillée. Dès lors, nous pourrions raisonner de la manière suivante : le phénomène principal est celui de l'absorption du borate de triméthyle. Il est lié directement à la surface d'absorption. Dès que l'on se trouve en présence de 0,3 ml ou plus, la surface de récupération reste constante et maximum : le rendement est de 100%. Dans ces conditions-là, l'étude de la cinétique de la réaction pourra être

entreprise. Pour des volumes plus petits que 0,3 ml, la surface de l'absorbant va diminuer mais pas linéairement. Le volume tend à former une goutte sur le bord du compartiment intérieur et le rendement, lui non plus, ne baisse pas linéairement. En plus de cela, viendrait se greffer une réaction secondaire due à la présence de l'hydroxyde de sodium comme, par exemple, sa neutralisation par le sulfate de diméthyle. On comprendrait alors que cette réaction se manifeste plus dans le cas où il y a le double de NaOH et diminue de ce fait, pour un temps donné, le rendement de microdiffusion. Il nous est malheureusement impossible de tirer une expression mathématique où interviendraient les surfaces de l'absorbant car nous n'avons pas pu les mesurer pour de faibles volumes.

5.2.4.3 Influence de la nature de l'absorbant sur la microdiffusion

Pour être certains de ce que nous avançons au paragraphe précédent, nous avons encore établi une série de mesures où varie la masse de NaOH mise en solution dans 0,3 ml de méthanol servant d'absorbant. Dans ces conditions, le rendement, à la précision de la méthode près, est nul (Tableau V-8).

Ces résultats montrent que l'eau joue un rôle au moins aussi important que la soude caustique si ce n'est plus, car, à la fin de la microdiffusion, le pH du compartiment intérieur est toujours plus petit que 1.

NaOH μg	nb de mes.	$\overline{IF}$	B/ ng
2,0	3	0,0	0
1,5	3	0,3	2
1,0	3	0,0	0
0,75	3	0,2	1,5
0,50	3	0,0	0
0,25	3	0,0	0

Tableau V-8. Etude du rendement de microdiffusion dans le cas où l'on utilise 0,3 ml de méthanol comme absorbant en présence de masses différentes de NaOH. IF représente l'intensité moyenne de la fluorescence.

5.2.5 HMxCB-H₂SO₄, complexant du bore comme absorbant

Il aurait été intéressant de pouvoir absorber le bore dans un milieu qui le complexe notamment celui dans lequel on le dose. Nous avons donc mis à la place de la solution de NaOH, les 0,4 ml de HMxCB (à 52,5 µg/ml) en milieu sulfurique nécessaires au développement de la fluorescence du bore dans un volume de 3 ml.

Les mesures ont été effectuées sur une solution sulfurique d'acide borique à 166 µg/ml. On place dans une cuve Falcon 0,1 ml de cette solution et 0,3 ml de méthanol après y avoir mis dans le compartiment intérieur le réactif de fluorescence. On laisse reposer les cuves dans une étuve à 70°C pendant 30 et 60 minutes. Après quoi, on récupère le contenu du compartiment central que l'on rince trois fois par un volume total de 2 ml d'acide sulfurique. Après avoir complété le volume à 3 ml, nous avons développé la fluorescence. Les résultats sont reportés dans le tableau V-9.

temps microdiff. (min)	nb	B / %	$\pm \bar{\sigma}$	cuve	B _o ng
30	4	18	4	Falcon	16,6
30	3	19	2	Téflon	50
60	3	4	3	Falcon	16,6

Tableau V-9. Microdiffusion de 16,6 et 50 ng de bore avec une solution sulfurique de HMxCB comme absorbant.
B_o : masse de bore à séparer, nb : nombre de mesures,
les cuves en téflon sont de forme à peu près semblable aux cuves Falcon.

Nous constatons que le rendement de microdiffusion est peu élevé pour des conditions d'analyse semblables à celles du § 5.2.4.2. Les blancs des mesures Falcon ayant une valeur double de la normale, nous avons utilisé des cuves en téflon (§ 5.3.1.1) de forme à peu près semblable aux cuves Falcon et de même dimension extérieure. Nous obtenons des rendements de microdiffusion égaux. Il semble bien que la séparation soit moins bonne pour 60 minutes de réaction que pour 30 minutes.

5.2.6 Cinétique de microdiffusion dans les cuves Falcon

La cinétique de microdiffusion devrait en principe dépendre de la vitesse de formation de l'ester triméthylborique, de la vitesse de diffusion de celui-ci jusqu'à la surface, de la vitesse de vaporisation qui, à 70°C, doit être grande et de la vitesse d'absorption dans le compartiment central.

Il a été montré (53) que le phénomène global suivait une loi exponentielle de la forme

$$x = B_0 (1 - 10^{-kt}) \quad V(3)$$

où B_0 symbolise la masse de bore à microdiffuser,

x , la masse de bore qui a diffusé durant le temps t ,

k , la constante de microdiffusion (1/min).

k dépend de la température, de la forme de la cuve et du volume dans lequel se trouve le bore à séparer, peut-être même de sa viscosité.

Selon Conway, la vitesse de microdiffusion est inversement proportionnelle au volume de la solution du compartiment extérieur. Même si ce dernier est faible, nous ne tiendrons pas compte ici des variations de volume qu'il pourrait y avoir à cause de l'imprécision de la mesure du temps t et nous déterminerons la constante de microdiffusion k pour une masse. Par la suite, nous essayerons d'y introduire le facteur des concentrations.

Dans les conditions définies précédemment, soient 0,3 ml de solution de NaOH à 0,8 µg / 0,3 ml, 0,1 ml de solution sulfurique renfermant 100 ng de bore et 0,3 ml de méthanol. Nous avons construit la courbe du rendement de la microdiffusion en fonction du temps (Tableau V-10 et fig. V-11).

temps microdiff. (min)	nb	B / %	$\pm \sigma$	temps microdiff. (min)	nb	B / %	$\pm \sigma$
1	3	68,3	0,8	30	3	97,7	3,1
2	5	60,0	2,4	40	5	101,0	2,0
3	2	89,1		50	3	80,0	4,0
5	6	90,0	5,0	60	3	76,2	0,5
6	2	96,3		75	3	61,0	4,0
10	7	101,5	1,5	90	6	58,7	1,8
15	3	93,0	7,0	105	4	56,1	3,5
20	6	102,0	1,4	120	3	38,0	4,0
25	3	102,0	2	120	6	3,6	0,7

Tableau V-10. Cinétique de microdiffusion pour les cuves Falcon.

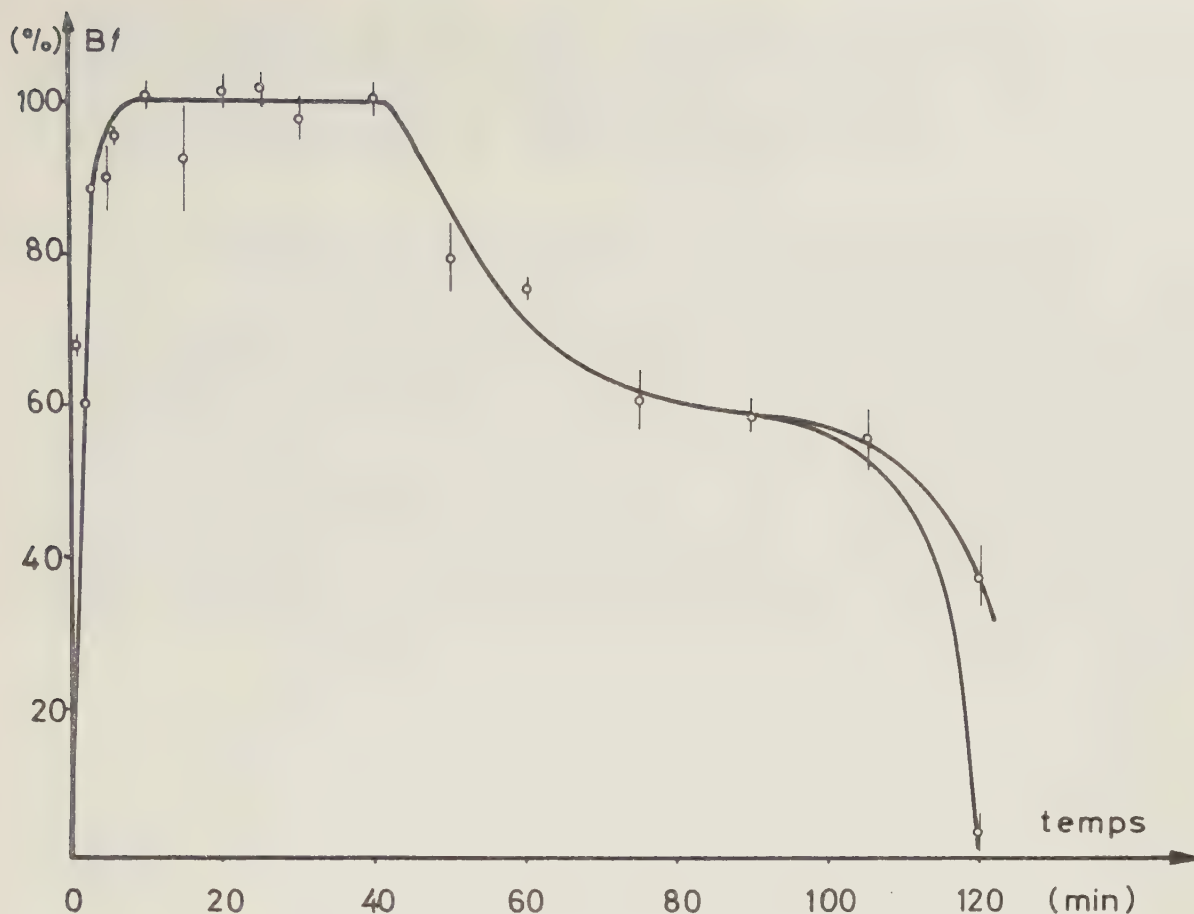


Fig. V-11. Cinétique de microdiffusion pour les cuves Falcon.

La courbe de la figure V-11 a une allure inhabituelle. Il faut à peu près deux minutes pour que les 50 % du bore soient séparés. On peut donc écrire l'équation V(3)

$$0,5 = 1 (1 - 10^{-k \cdot 2})$$

et $k = 0,15 \quad (1 / \text{min})$

On ne peut donner une plus grande précision car il est difficile de déterminer avec exactitude le début de la microdiffusion; nous l'avons choisi comme étant le moment où le mélange des deux solutions du compartiment extérieur semblait homogène. L'imprécision est de 10 à 15 secondes. Il semble que les valeurs de k déterminées pour des temps plus élevés seront plus exactes : pour un rendement de 80 %, k vaut 0,22; pour 90 %, $k = 0,23$; pour 96 %, $k = 0,25$. La cinétique est si rapide que nous jugeons inutile d'agiter les cuves au cours de la réaction.

En dix minutes, 100 ng de bore ont distillé. Cette quantité se maintient pendant 40 minutes, puis le rendement diminue. Nous avons fait une étude superficielle du phénomène en suivant la variation du pH du compartiment intérieur au cours de la distillation.

5.2.6.1 Cinétique de l'acidification du compartiment central

On dépose 0,3 ml de NaOH (à 8 $\mu\text{g}/0,3$ ml de pH expérimental de 7,4 dû à l'absorption de gaz carbonique au cours des manipulations ou à 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$) au centre d'une cuve de Conway et à l'extérieur, 0,1 ml d'acide sulfurique et 0,3 ml de méthanol. La réaction s'effectue à 70°C durant un temps variable. On récupère alors 100 μl du contenu du compartiment intérieur qu'on dilue à 20 ml. On fait la mesure pH et on calcule celui de la cuve. Après 40 minutes, il faut ajouter 0,3 ml d'eau dans le centre de la cuve pour pouvoir pipeter 100 μl . La figure V-12 donne la variation de pH en fonction du temps de réaction.

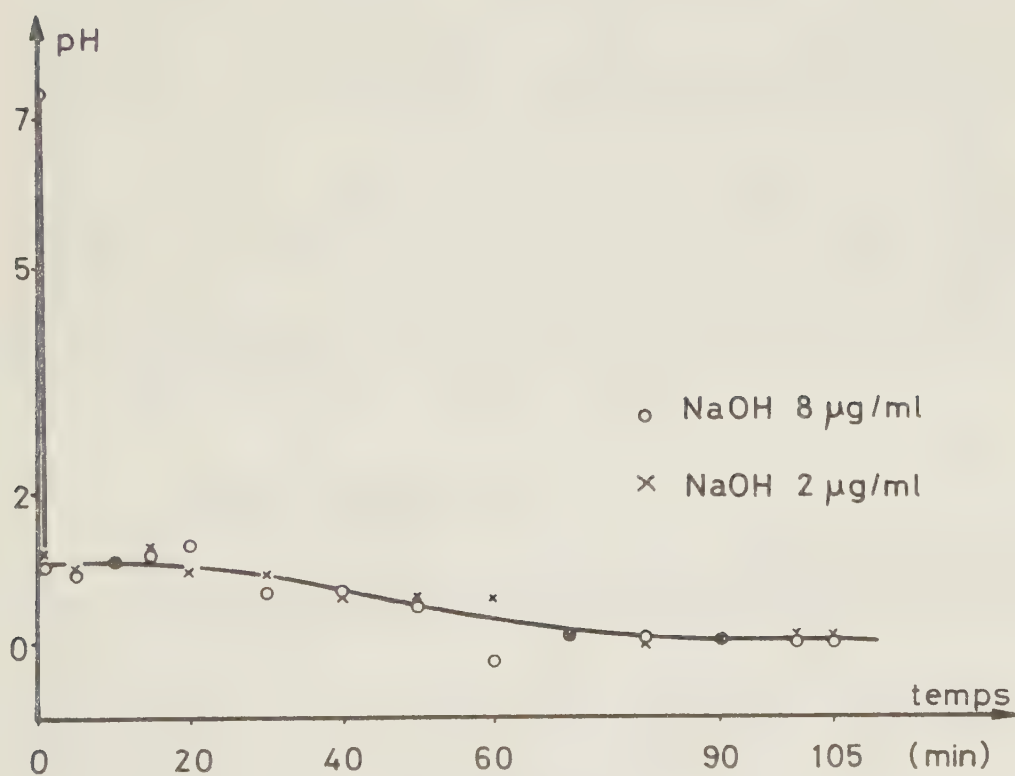


Fig. V-12. Variation du pH en fonction du temps dans une cuve de microdiffusion Falcon.

On peut distinguer trois zones. La première est la chute quasi instantanée du pH. Le pH se maintient aux environs de 1 durant les 30 à 40 premières minutes, puis descend dans la troisième zone jusqu'à zéro. Il n'a pas été possible de mesurer des pH pour des temps supérieurs à 120 minutes.

Avant toute discussion, il faut revoir s'il n'y a pas un passage mécanique de la solution du compartiment extérieur jusqu'au centre de la cuve. Il n'en est rien. Si l'on refait les expériences en mettant du méthylorange dans l'acide sulfurique (il devient bordeaux), on ne constate aucune coloration du centre de la cuve, même au bout de deux heures de microdiffusion.

5.2.6.2 Discussion

Les 40 premières minutes de microdiffusion n'appellent aucun commentaire : le rendement est maximum, le pH du compartiment intérieur est voisin de 1. Après, le rendement baisse jusqu'à 60 %. Parallèlement, le pH diminue aussi. Le sulfate de méthyle est hydrolysé par l'eau du compartiment intérieur. Pendant ce temps, l'acide sulfurique du compartiment extérieur agit comme déshydratant et assèche progressivement le compartiment intérieur. On arrive à un équilibre. Le milieu de la cuve est suffisamment acide pour pouvoir à son tour estérifier du triméthylborate et le volatiliser. Il n'est pas étonnant de trouver ainsi un palier pour un rendement qui correspond assez grossièrement au rapport des surfaces du compartiment intérieur et du compartiment extérieur.

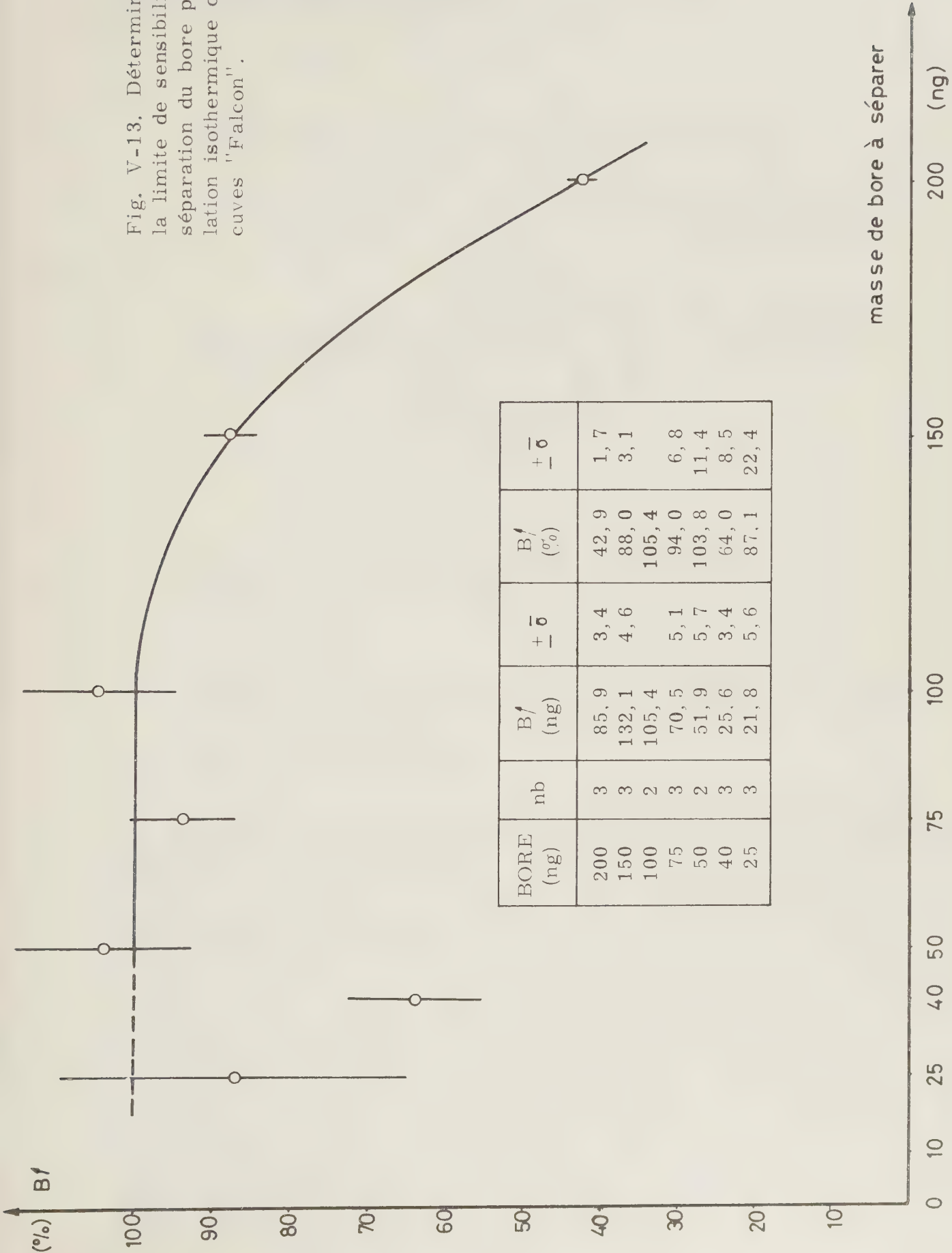
Dans la dernière partie de la courbe, au delà de 100 minutes, l'eau est absorbée plus ou moins complètement par l'acide sulfurique : deux catégories de rendement nettement distinctes apparaissent; le rendement descend jusqu'à 38 % s'il reste des traces d'eau et tombe au voisinage de zéro si le compartiment central est sec. L'eau est donc nécessaire à l'absorption de l'ester triméthylborique.

5.2.7 Limite de séparation

La formule V(3) ne fait pas intervenir la masse de bore en ce qui concerne le rendement, ni la vitesse de microdiffusion. Aussi, s'agit-il de déterminer la masse de bore pouvant être encore séparée quantitativement.

Dans les conditions définies à la figure V-13, on peut distiller au maximum 100 ng de bore, même si le mélange en contient davantage : c'est ainsi qu'environ 43 % de bore sont séparés pour 200 ng, 88 % pour 150 et 100 % pour 100. Pour les masses égales ou inférieures à 50 ng (trait pointillé), l'imprécision de la méthode due à l'appareillage l'emporte sur tout autre phénomène.

Fig. V-13. Détermination de la limite de sensibilité de la séparation du bore par distillation isothermique dans des cuves "Falcon".



5.2.8 Conclusion

On peut séparer quantitativement et avec une précision suffisante 50 à 100 ng de bore dans les conditions de la figure V-14.

entre 10 et 40 minutes de microdiffusion a 70°C.

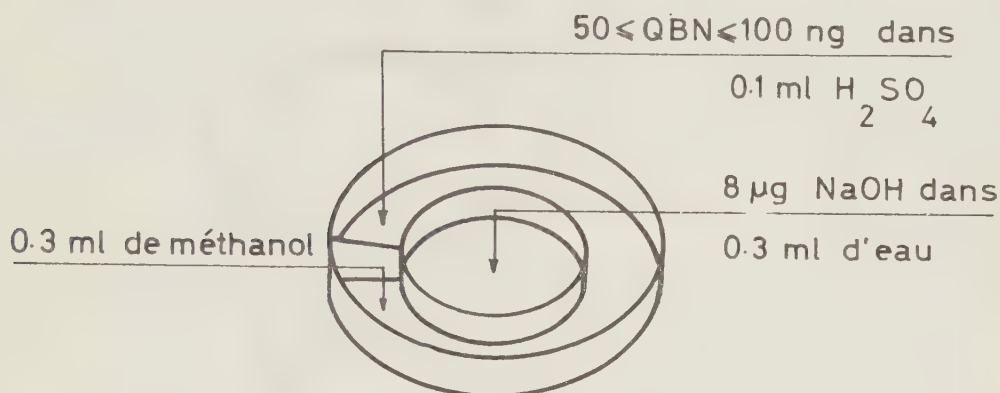


Fig. V-14. Conditions optimales de microdiffusion de 100 ng de bore dans des cuves Falcon.

5.3 Etude de la microdiffusion de masses variables de bore dans des cuves en téflon

5.3.1 Description du matériel

Les cuves Falcon ont comme principal défaut de ne pouvoir recevoir que de faibles volumes de solution. Nous avons construit des cuves qui permettent de mettre en présence d'assez grandes quantités de réactifs sans qu'ils se mélangent et de garder une surface de compartiment central suffisante pour assurer une absorption optimale. Le téflon présente l'avantage d'être exempt de bore et de résister aux agents chimiques. D'autre part, il est très peu mouillant. C'est un avantage pour le compartiment extérieur mais un désagrément relatif pour le compartiment central : à surface égale, il faut mettre plus de solution caustique dans le compartiment intérieur dans une cuve en téflon que dans une cuve Falcon pour le recouvrir. Sa récupération est plus aisée. Les dimensions et la forme externe des cuves en téflon sont identiques à celles des cuves Falcon. Le couvercle de ces dernières sert aussi dans les deux cas. La chambre extérieure est formée de deux box concentriques ayant une communication de 4 mm entre eux. La solution sulfurique est placée dans le box médian, le méthanol dans le box extérieur. Pour les mélanger, on fait couler la solution sulfurique dans le méthanol et on rince le box médian par le mélange acide sulfurique-méthanol. La paroi médiane du

compartiment extérieur augmente par capillarité la surface de la phase de réaction. Elle empêche que les réactifs ne se mélangent avant le début de la séparation. On peut ainsi travailler sans précipitation. Lorsque la microdiffusion s'effectue avec agitation, les couvercles sont maintenus par le système déjà décrit au § 5.2.3. Dans le cas où la microdiffusion se fait sans agitation, ils le sont par un système analogue mais sur des supports individuels pour chaque cuve (Fig. V-15).

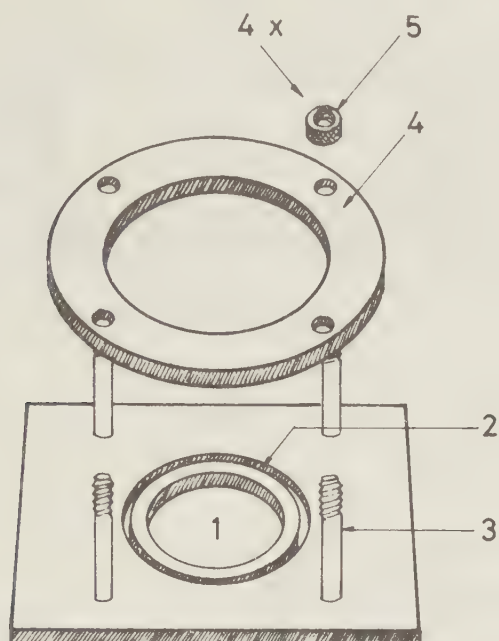


Fig. V-15. Support des cuves de microdiffusion.
1. ouverture de la plaque inférieure pour permettre la libre circulation de l'air et un chauffage direct de la cuve, 2. rainure dans laquelle s'imbrique le pied circulaire de la cuve, 3. piliers permettant de serrer avec les écrous moletés (5) l'anneau (4) sur le couvercle de la cuve.

Ces deux systèmes de fixation assurent une étanchéité parfaite si bien que la pression régnant dans les cuves est assez grande pour bomber les couvercles en plastic pendant la microdiffusion à 70°C. Ce phénomène est pris comme test d'étanchéité. On l'assure en augmentant la surface de contact du couvercle et des bords de cuves en enduisant ceux-ci d'une très fine couche de graisse au silicone.

5.3.1.1 Cuve avec compartiment intérieur de 24 mm de diamètre

La figure V-16 donne la coupe d'une telle cuve. Ce type a été utilisé le plus souvent et a servi au dosage du bore dans la glycérine et dans un acier.

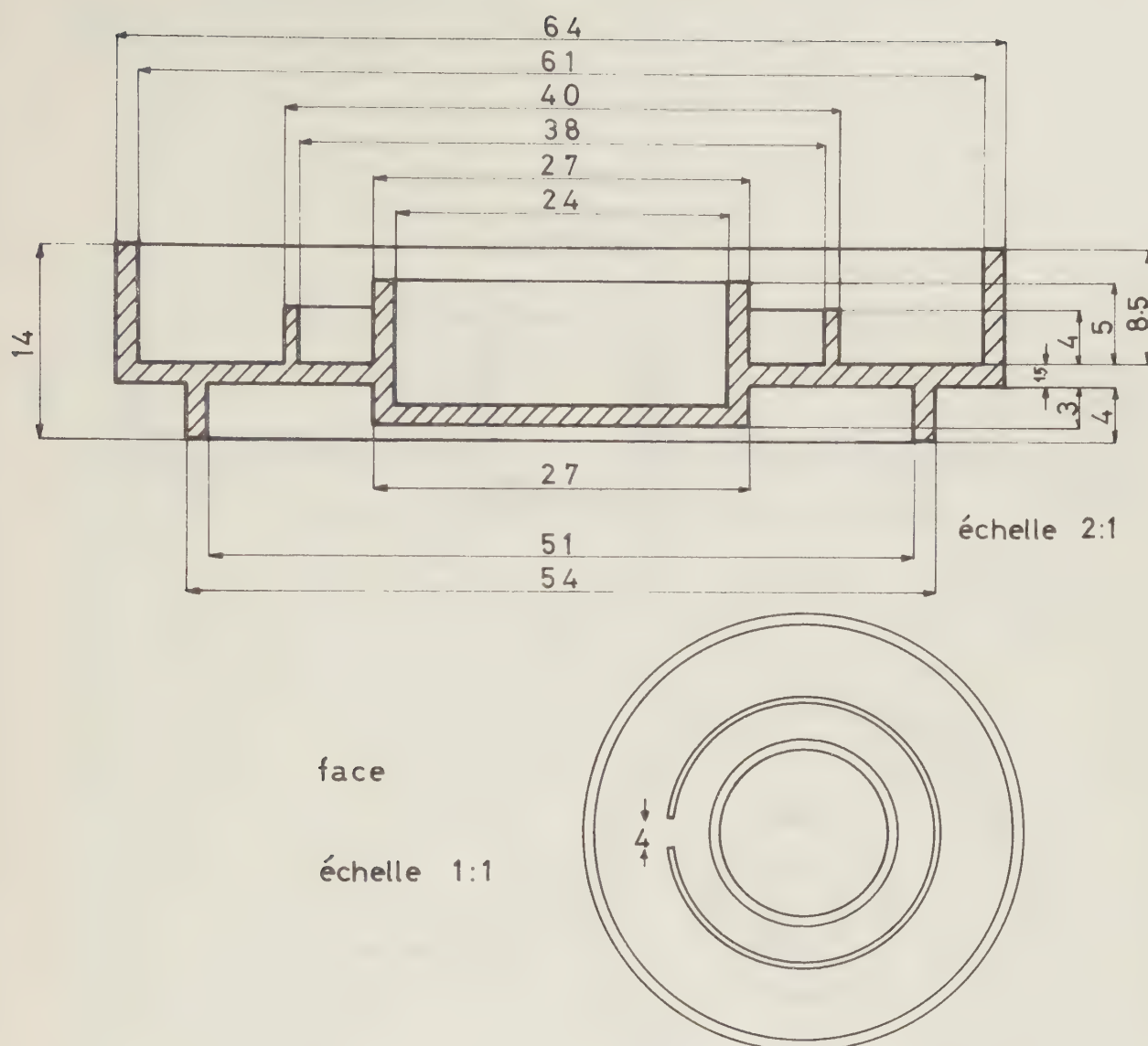


Fig. V-16. Coupe d'une cuve en téflon avec grand compartiment intérieur.

0,3 ml de solution de soude recouvre presque entièrement le compartiment central. La capacité maximum de la cuve est de 1,3 ml d'acide sulfurique pour le box médian et de 3 ml de méthanol pour le box extérieur. Le compartiment intérieur a une surface qui correspond à celle occupée par le volume optimum de l'absorbant dans les cuves Falcon. Son niveau est inférieur à celui du compartiment extérieur pour garder la plus grande similitude de géométrie avec les cuves Falcon. Le compartiment extérieur a été conçu pour des volumes relativement grands par rapport à sa surface. Seule la paroi qui le sépare en deux le permet.

5.3.1.2 Cuve avec compartiment intérieur de 10 mm de diamètre

La figure V-17 donne la coupe de cette cuve.

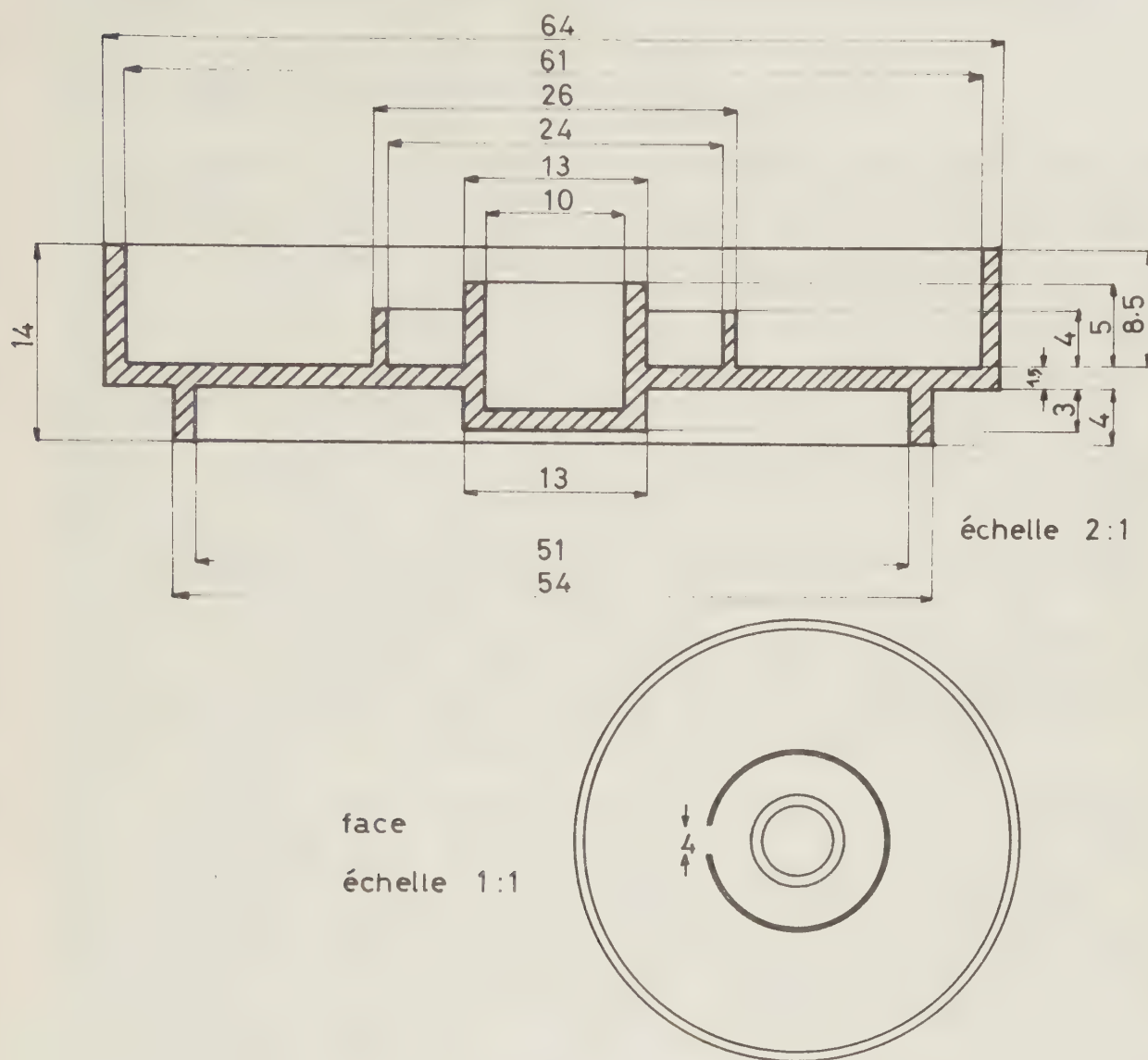


Fig. V-17. Coupe d'une cuve en téflon avec chambre intérieure de 10 mm de diamètre.

0,1 ml de solution de soude recouvre le compartiment intérieur. Le box médian ne peut renfermer que 0,8 ml d'acide sulfurique. La surface relativement faible du compartiment central diminuera l'efficacité d'absorption de la solution de soude. Le gain de surface du compartiment extérieur est favorable à la microdistillation. Cette cuve est essentiellement utilisée pour la séparation avec dosage du bore par spectrométrie de masse à la clef. Le bilan des avantages et des désavantages ne peut être déterminé qu'expérimentalement.

5.3.2 Mode opératoire

Nous donnerons ici la façon de procéder lorsque le dosage du bore se fait par fluorimétrie et celle qui sert en spectrométrie de masse.

5.3.2.1 Dosage fluorimétrique après la microdiffusion

Les conditions de microdiffusion seront décrites dans chaque cas. Celle-ci terminée, on récupère le contenu du compartiment intérieur qu'on rince deux fois par 0,1 ml d'eau. Les différentes fractions sont mises au fond d'une éprouvette en quartz ou d'un tube à hémolyse TPS 75. L'intensité de fluorescence diminue fortement si l'on développe celle-ci dans un volume de 3 ml en laissant l'eau provenant du compartiment intérieur (voir § 5.4.1), si bien qu'il faut concentrer la solution aqueuse avant d'introduire le réactif. Pour ce faire, on ajoute 0,10 ml exactement de glycérine. On homogénéise bien le contenu de l'éprouvette. On entoure le haut de celle-ci d'une couche de parafilm qui n'en obstruera pas complètement l'ouverture. Les tubes sont fixés sur une rampe d'extraction sous vide décrite et testée au § 5.4.3.1. Ce système qui peut paraître compliqué pour un lecteur non averti, a été mis au point avec l'appareillage courant d'un laboratoire de spectrométrie de masse.

A part le système étanche de fixation des tubes, la rampe d'extraction comprend encore deux trappes en verre qui plongent dans l'azote liquide, une trappe en cuivre et une trappe en acier qui captent les vapeurs d'huile provenant de la pompe rotative. Un robinet est placé entre les deux dernières.

Les tubes sont placés presque horizontalement. On fait le vide dans le système jusqu'au début de l'ébullition. Dès cet instant, on fait vibrer le système de fixation des éprouvettes. On ferme le robinet situé entre les deux trappes métalliques. Le vide est maintenu et l'évaporation continue à se faire grâce aux deux trappes en verre plongées dans l'azote liquide. On réchauffe les tubes avec un courant d'air tiède pour éviter une congélation du mélange. Il peut être nécessaire de refaire le vide avec la pompe rotative s'il y a une fuite.

Généralement en 30 à 40 minutes, toutes les solutions sont concentrées au volume de 0,1 ml, celui de la glycérine, ceci sans perte de bore. On aère la rampe d'extraction, on enlève les tubes, les parafilms doivent être secs: une goutte ou deux signifie que la solution a bouilli et est montée jusqu'au sommet du tube. Dans ce cas, le résultat n'est pas pris en considération car il y a généralement des pertes.

On refroidit ensuite les tubes dans un peu d'azote liquide pour congeler la glycérine et éviter toute projection quand on ajoute 2,5 ml d'acide sulfurique puis 0,4 ml de solution de HMCB à 52,5 µg/ml. On mélange le contenu de l'éprouvette et on développe la fluorescence selon le § 5.2.2.2.

Remarque sur les tubes en polystyrol TPS 75 :

Les tubes en polystyrol conviennent parfaitement car ils n'ont aucun effet sur la fluorescence. Ils ont de plus les avantages de pas nécessiter de lavage, de ne servir qu'une fois et d'avoir des dimensions identiques (on peut facilement rendre étanche le fonctionnement de la rampe d'extraction), ce qui n'est pas le cas pour les tubes en quartz. Par contre, ils se déforment quand la température dépasse 80°C.

Pour comparer les tubes en quartz et en plastic, nous avons réalisé quatre séries de mesures :

1. tubes en quartz : 50 ng de bore dans 3 ml d' H_2SO_4 + HMCB
2. tubes TPS 75 : 50 ng de bore dans 3 ml d' H_2SO_4 + HMCB
3. tubes TPS 75 : 50 ng de bore dans 2,9 ml d' H_2SO_4 + HMCB +
0,1 ml de glycérine
4. tubes TPS 75 : 50 ng de bore dans 2,9 ml d' H_2SO_4 + HMCB +
0,1 ml de glycérine. Les tubes

ont été plongés dans l'azote liquide.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V-18.

Les intensités de fluorescence sont tout à fait comparables.

tubes	glycérine ml	blanc IF	nb	$\overline{IF}$ net solution	$\pm \overline{\sigma}$
quartz	0,0	17,7	4	43,1	0,1
TPS 75	0,0	15,1	4	44,7	0,3
TPS 75	0,1	19,4	7	42,1	0,4
TPS 75*	0,1	19,4	4	44,9	0,8

Tableau V-18. Comparaison des intensités de fluorescence pour 50 ng de bore / 0,3 ml dans des tubes en quartz ou en polystyrol TPS 75.

*: tubes plongés dans l'azote liquide pour congeler la glycérine.

Courbe d'étalonnage dans les conditions de concentration: figure V-19.

Pour pouvoir déterminer la fraction de bore séparée, nous avons construit une droite d'étalonnage dans des conditions analogues aux solutions obtenues après concentration. Elle a été établie pour un volume de solution sulfurique de 3 ml. Chaque point représente la moyenne de 4 mesures.

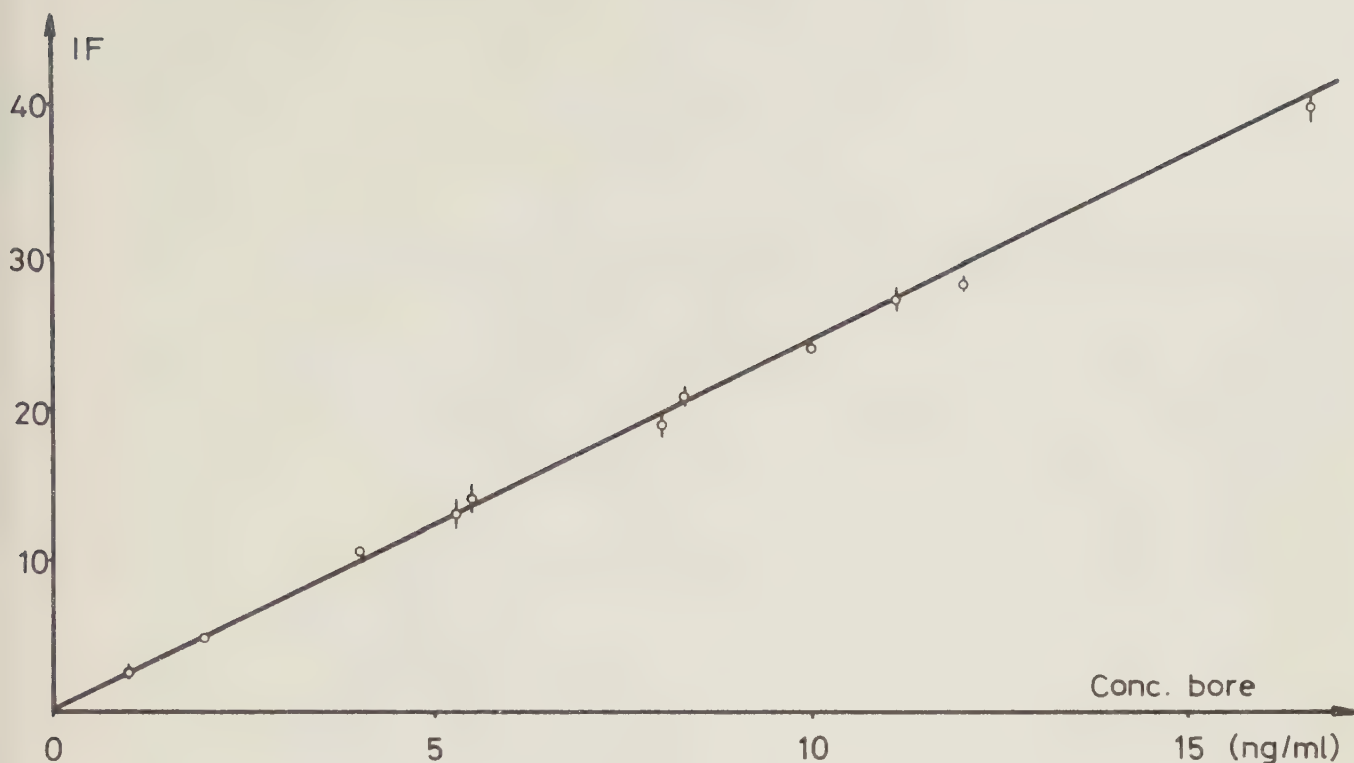


Fig. V-19. Courbe d'étalonnage moyenne pour un volume de 3 ml.

Remarques :

Certains lots de glycérine pro analysi Merck donnent parfois une coloration brune avec l'acide sulfurique et une fluorescence parasite importante (voir § 5.4.2).

L'eau est généralement déionisée puis bidistillée dans un appareil en quartz. Pourtant, on constate parfois une contamination en bore de cette eau ayant son origine dans la présence d'algues dans l'eau déionisée. Dans ce cas, nous distillons quatre fois l'eau déionisée. Elle est alors exempte de bore (< ppb).

5.3.2.2 Dosage par spectrométrie de masse après la microdiffusion

Le volume du centre de la cuve doit aussi être concentré mais ne peut pas être manipulé en éprouvettes sous peine de contaminer fortement un faible volume renfermant une faible masse de bore. Le pH de la solution doit être alcalin pour pouvoir émettre l'ion métaborate au spectromètre de masse. Nous verrons au § 5.3.5 que la cinétique d'acidification du compartiment intérieur des cuves en téflon est très différente de celle des cuves Falcon.

Nous avons toujours mis au centre de la cuve une solution renfermant 8 $\mu\text{g/ml}$ de soude caustique, alors que dans les dosages fluorimétriques, elle contient 25,1 mg/ml de NaOH. Il faut à la fin de la microdiffusion amener l'absorbant à un pH supérieur à 10 par addition de NaOH, ajou-

ter 2 μl de glycérine et concentrer le tout. Nous donnons l'organigramme de la manipulation à la figure V-20

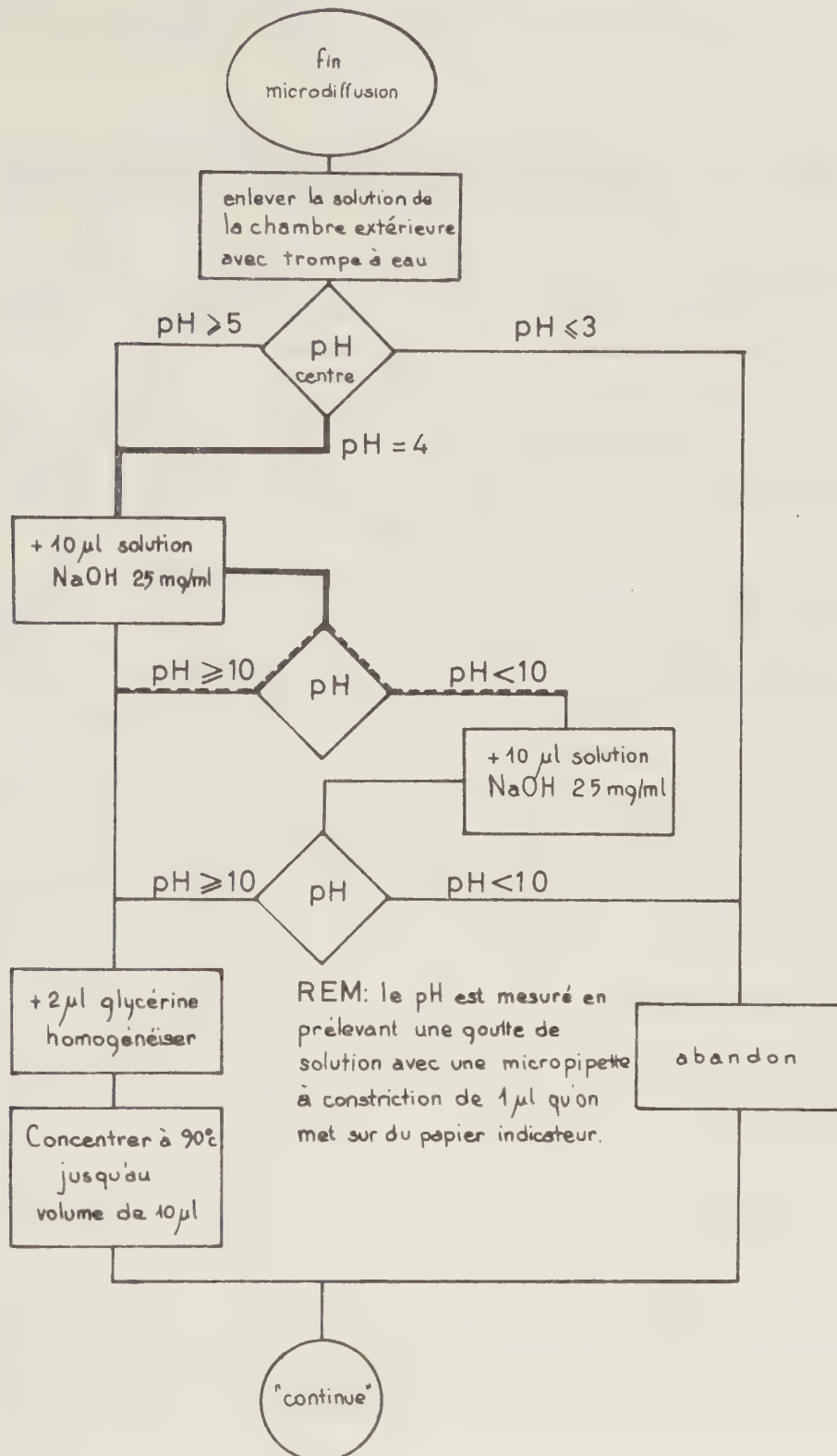


Fig. V-20. Organigramme de la manipulation de concentration des solutions du compartiment intérieur des cuves en vue de l'analyse par spectrométrie de masse.

La concentration étant terminée, on dépose le volume de 10 μ l avec une pipette à constriction sur un filament de rhénium étuvé, de dimension correcte et non encore soudé sur une unité. Celui-ci est maintenu par deux pinces fichées sur un socle en téflon. La goutte est séchée puis calcinée en faisant passer un courant de 2 à 2,5 A. Le filament est soudé sur l'unité en position de filament d'évaporation.

5.3.3 Influence du volume de la solution de soude du compartiment intérieur sur le rendement de la microdiffusion de 50 ng de bore

Nous avons utilisé la cuve de diamètre intérieur de 24 mm, celle de diamètre intérieur de 10 mm ayant une trop faible surface d'absorption. Cette dernière est beaucoup plus utile pour l'étude de la récupération directe du bore sur le filament de rhénium du spectromètre de masse.

Conditions: On place dans les cuves 0,3 ml de solution sulfurique renfermant 50 ng de bore dans le box médian, 1,0 ml de méthanol dans le box extérieur et un volume variable de solution de NaOH à 25 mg/ml dans le compartiment intérieur. Le temps de microdiffusion est de 30 minutes à 70 °C avec ou sans agitation.

Les résultats obtenus donnés dans le tableau V-21 et la figure V-22 sont assez peu reproductibles et disparates. Ils montrent tout de même que l'agitation ne conditionne pas le volume de l'absorbant: le rendement dépend peu de sa surface dès qu'elle est suffisante. Nous pouvons tracer une seule courbe pour représenter les deux phénomènes.

	avec agitation			sans agitation		
volume NaOH ml	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$
0,1	6	79,3	3	2	85,1	
0,2	6	102,6	1,6	4	85,4	4,0
0,3	4	86,0	5	4	103,1	2,3
0,4	5	96,4	2,5	7	90,4	7
0,5	2	97,7		4	98,7	2,3

Tableau V-21. Influence du volume de récupération d'une solution de soude caustique à 25,1 mg / ml sur le rendement de microdiffusion. nb: nombre de mesures, B/ : rendement de microdiffusion du bore.

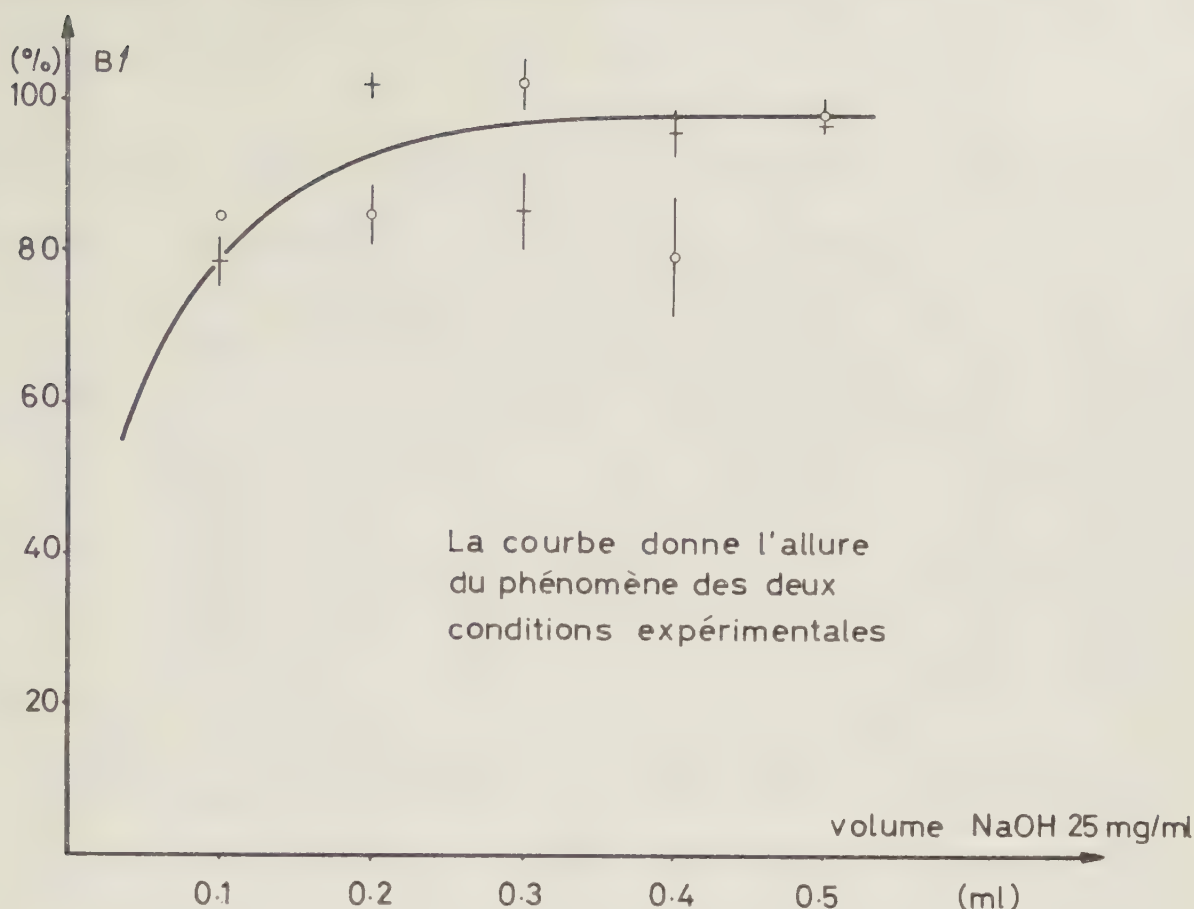


Fig. V-22. Influence du volume de l'absorbant et de la masse de soude caustique qui a un effet secondaire sur le rendement de microdiffusion de 50 ng de bore (B_0).

Comme dans les cuves Falcon, un volume de 0,3 ml de solution de NaOH présente une assez grande surface pour absorber quantitativement le borate de triméthyle. Le temps de microdiffusion est supérieur à ce qu'il était pour la première série d'expériences (30 minutes au lieu de 10) car le volume de réaction acide sulfurique-méthanol a plus que doublé.

5.3.4 Influence du méthanol sur le comportement de la microdiffusion

Conditions : On place dans une cuve 0,3 ml d'une solution de NaOH à 25,1 mg/ml au centre, 50 ng de bore en solution dans 0,3 - 0,5 - 1,0 ou 1,3 ml d'acide sulfurique dans le box médian selon les mesures et dans le box extérieur, des volumes variables. La microdiffusion se fait à 70 - 72 °C pendant 20 minutes avec agitation.

Discussion : L'ensemble des résultats est donné dans le tableau V-23.

50ngB	0, 3ml H ₂ SO ₄				0, 5ml H ₂ SO ₄			
MeOH (ml)	RMH	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$	RMH	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$
0, 5	1, 66	5	72, 5	3, 8	1, 00	5	10, 8	1, 1
1, 0	3, 33	8	99, 0	1, 6	2, 00	4	78	8
1, 5	5, 00	10	96, 7	1, 4	3, 00	6	80, 4	1, 1
2, 0	6, 66	3	100	2, 3	4, 00	3	90	7
2, 5	8, 33	5	87, 6	3	5, 00	3	89	5
3, 0	10, 0	6	73, 3	5, 3	6, 00	5	94	2
50ng B	1, 0ml H ₂ SO ₄				1, 3ml H ₂ SO ₄			
MeOH	RMH	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$	RMH	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$
0, 5	0, 50	9	-1, 2	0, 6				
1, 0	1, 00	6	7, 0	1, 0	0, 769	7	5, 4	0, 4
1, 5	1, 50	8	36, 9	2, 5	1, 15	7	14, 7	3, 2
2, 0	2, 00	7	57	2	1, 54	6	40	4
2, 5	2, 50	5	71, 9	2, 4	1, 92	3	53, 5	4, 1
3, 0	3, 00	5	61, 2	3, 2	2, 30	10	58, 1	2, 2

Tableau V-23. Influence du volume de méthanol entrant en réaction avec 0,3 - 0,5 - 1,0 ou 1,3 ml d'acide sulfurique renfermant 50 ng de bore sur le rendement de microdiffusion.

$$\text{RMH} : \frac{\text{volume de méthanol}}{\text{volume d'acide sulfurique}}$$

Les courbes correspondantes sont données à la figure V-24.

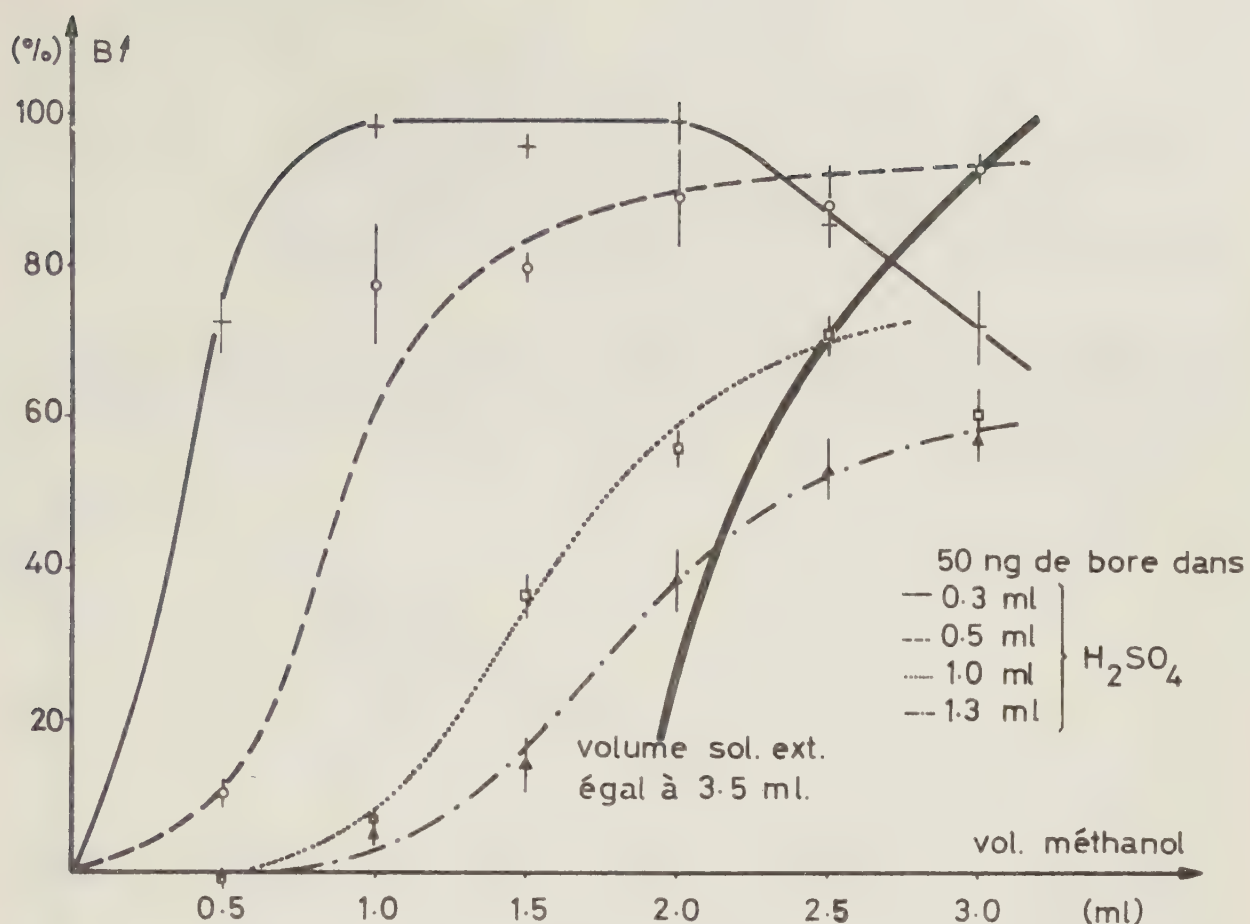


Fig. V-24. Influence du volume de méthanol sur le rendement de microdiffusion. Quatre courbes ont été établies pour quatre volumes de solution sulfurique renfermant 50 ng de bore. 20 minutes de microdiffusion à 70 °C.

La courbe correspondant à 0,3 ml d'acide sulfurique accuse une chute du rendement pour un volume de méthanol supérieur à 2,0 ml. Il est possible que le milieu ne soit plus suffisamment anhydre pour la formation de borate de triméthyle. L'eau ne proviendrait pas de la formation de cet ester seulement, mais encore de celles du sulfate de méthyle et du sulfate de diméthyle qui dans ces conditions ne distille pas rapidement : le compartiment central ne s'acidifie pas au cours du temps (voir § 5.3.5). Les courbes tracées pour 0,5 - 1,0 et 1,3 ml d'acide sulfurique montrent que le rendement de la séparation est d'autant plus faible pour un volume de méthanol constant que le volume d'acide est plus grand. La figure V-25 ne permet pas de tirer une loi simple de ce phénomène. En effet, pour de faibles volumes de méthanol, nous avons les courbes de la forme

$$B' = \frac{1}{b \cdot v - a}$$

pour $0 \leq B' \leq 1$

v représentant le volume de l'acide et a , une constante, asymptote verticale en deçà de laquelle la séparation serait quantitative pour tout volume d'acide correspondant à a et partielle pour tout volume supérieur à a .

b est une constante assez grande dépendant du volume de méthanol. Nous n'avons pas essayé de la déterminer.

Pour des volumes supérieurs de méthanol, les courbes du rendement de microdiffusion en fonction du volume d'acide sulfurique tendent à devenir des droites : b devient très petit.

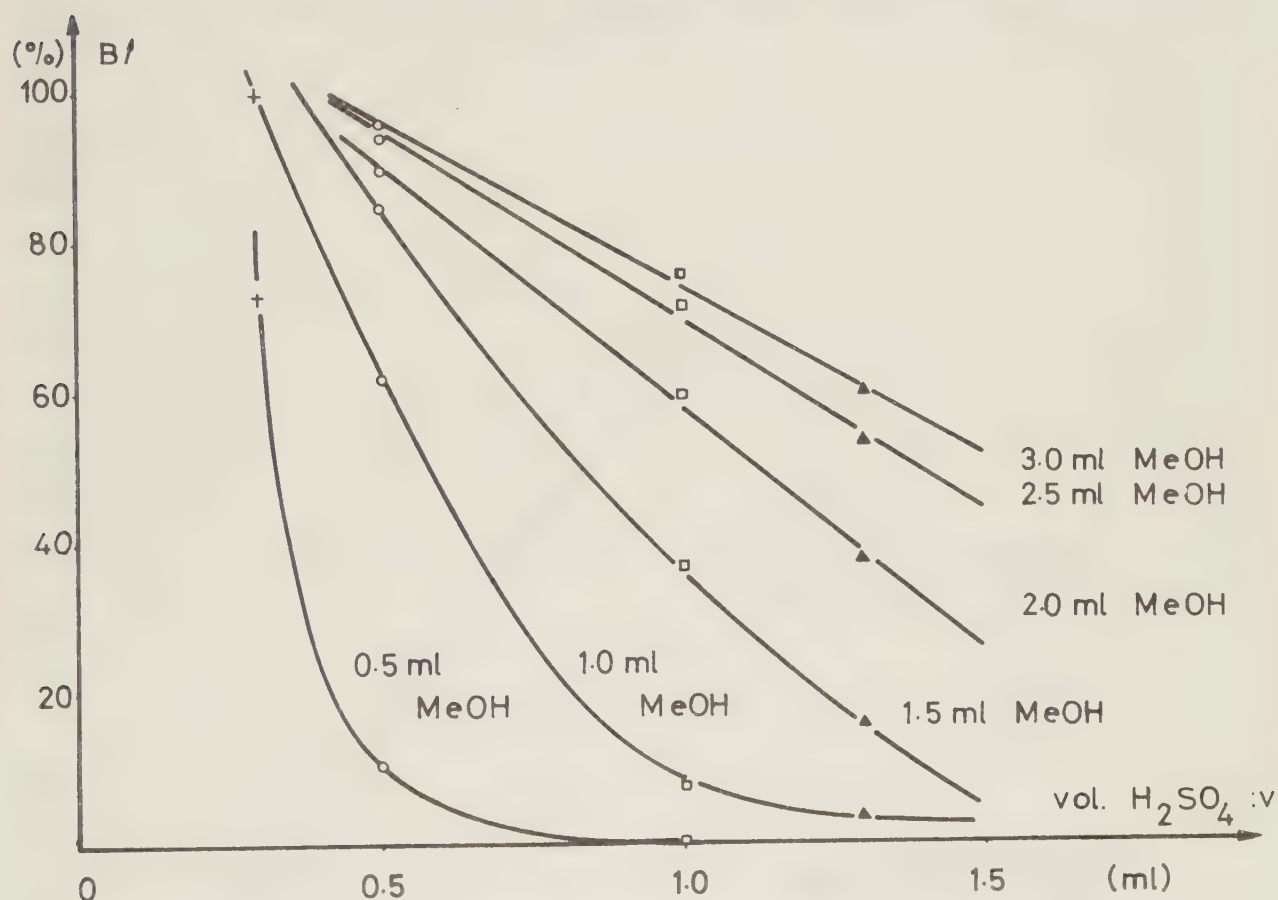


Fig. V-25. Relation entre le volume d'acide sulfurique renfermant 50 ng de bore (B') et le rendement de microdiffusion pour des volumes de méthanol constants. 20 minutes de microdiffusion à $70^\circ C$.

La relation V(3) peut être exprimée non en fonction des masses, mais des concentrations. Elle devient alors :

$$(x) = (B_0) (1 - 10^{-k' \cdot t})$$

V(4)

où k' , constante de microdiffusion. (1/min).

Le rendement de microdiffusion dépend, outre la concentration initiale (B_0) de la composition du mélange de réaction. La figure V-24 montre clairement que pour un volume de solution sulfurique & alcoolique du compartiment extérieur de la cuve constant de 3,5 ml, où (B_0) = $1,34 \cdot 10^{-6} M$, le rendement ne l'est pas.

La figure V-26 donne la relation qu'il y a entre le rendement de microdiffusion et le rapport volume de méthanol / volume d'acide sulfurique, ou du rapport moles de méthanol / moles d'acide sulfurique. Nous constatons qu'il est proportionnel à ce rapport pour autant qu'il soit inférieur ou égal à 3.

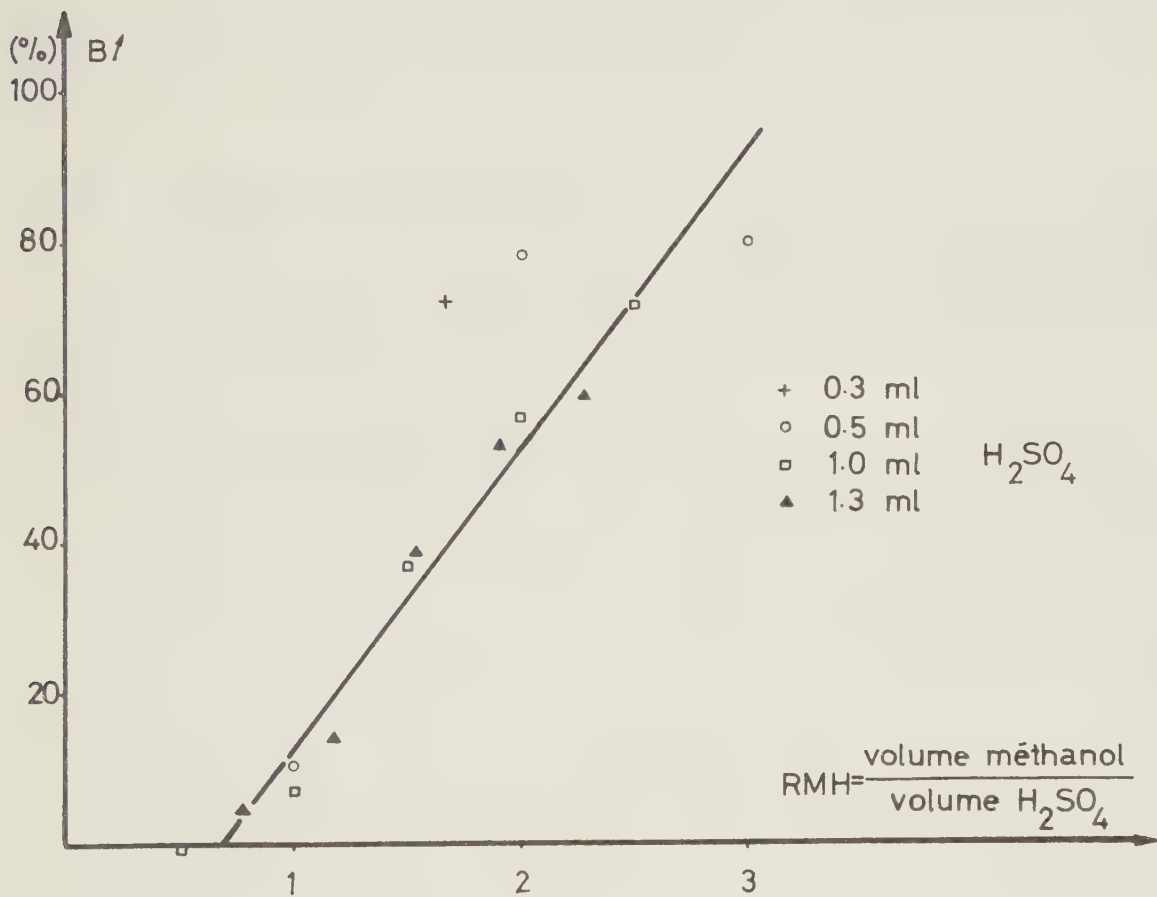


Fig. V-26. Relation entre le rendement de microdiffusion et le rapport RMH pour 50 ng de bore.

On a vu au § 5.2.3 que le rendement est maximum pour un rapport de 3 dans les cuves Falcon, où les volumes sont pourtant faibles. Il se superpose donc au phénomène cinétique de microdiffusion une relation

entre les réactifs qu'il faudra étudier par la suite. La droite du graphique V-26 montre que le rendement de microdiffusion est indépendant du volume de méthanol tant que le rapport volume de méthanol / volume d'acide sulfurique RMH est inférieur à 3. Le fait que le rendement est nul tant que RMH est inférieur à 2/3 indique qu'il faut une certaine quantité de méthanol pour amorcer la réaction. Considérons l'équilibre

$$K = \frac{(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})^2}{(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2)}$$

Il faut suffisamment de méthanol pour qu'il en reste sous forme libre une concentration telle qu'elle puisse engendrer la réaction d'estérification de l'acide borique. Cette condition est satisfaite au moment où RMH est supérieur ou égal à 2/3. Une même étude a permis de montrer que ces résultats sont encore valables pour une cuve de microdiffusion de diamètre du compartiment intérieur de 10 mm. Ce phénomène n'est donc pas fonction de la géométrie de la cuve et n'a pas d'influence sur la valeur de la constante de microdiffusion que nous donnons plus loin car celle-ci a été déterminée pour un RMH de 3.

5.3.5 Cinétique de microdiffusion

Nous examinerons ici la cinétique de microdiffusion pour les volumes de 0,3 - 1,0 et 1,3 ml d'acide sulfurique dans les cuves de diamètre intérieur de 24 mm et celle pour 0,3 ml d'acide sulfurique dans la cuve de diamètre intérieur de 10 mm.

Conditions:

1. Cuve de diamètre intérieur de 24 mm.

Pour 0,3 ml d'acide, 1,0 ml de méthanol dans le compartiment extérieur

Pour 1,0 ml d'acide, 3,0 ml de méthanol dans le compartiment extérieur

Pour 1,3 ml d'acide, 3,0 ml de méthanol dans le compartiment extérieur

0,3 ml d'une solution de soude à 25,1 mg par ml dans le compartiment intérieur

Microdiffusion à 70°C avec ou sans agitation.

2. Cuve de diamètre intérieur de 10 mm.

Pour 0,3 ml d'acide, 1,0 ml de méthanol dans le compartiment extérieur.

0,1 ml de solution de soude à 8 µg/0,3 ml dans le compartiment intérieur.

Microdiffusion à 70 - 71 °C sans agitation.

Les mesures des rendements ont été faites aussi bien par fluorimétrie que par spectrométrie de masse. D'une manière générale, les résultats obtenus par dilution isotopique sont légèrement moins dispersés. Cela tient au fait que la concentration des solutions est faite dans des

conditions plus douces et avec plus de soin. Enfin, la spectrométrie de masse n'est pas sujette à des perturbations comme la fluorimétrie où la glycérine, même exempte de bore, donne des fluorescences parasites avec l'acide sulfurique.

Les valeurs numériques sont données dans les tableaux V-27 et V-31, les représentations graphiques aux figures V-28 et V-32.

Cuve ϕ int24	0, 3ml H_2SO_4 + 1ml MeOH				1, 0ml + 3, 0ml				1, 3ml + 3, 0ml			
	sans agitation				avec agitation				avec agitation			
temps min	nb	B/ %	$\pm \sigma$	nb	B/ %	$\pm \sigma$	nb	B/ %	$\pm \sigma$	nb	B/ %	$\pm \sigma$
0				2	43, 1							
5	2	20, 2		6	61.	6.						
10	2	35, 7		7	72, 9	4, 6	2	35, 3				
15				8	91, 7	3, 4	3	60.	7.			
20	10	63.	2.	28	92, 2	1, 7	6	68, 6	1, 8			
30	12	73.	4.	6	85, 2	4, 0	3	84, 6	3, 1			
40	2	75, 2										
45				2	93.		6	67, 1	2, 0	4	*68, 7	2, 1
60	5	77.	4.	4	91.	4.						
90	4	87.	10.	4	97, 3	4, 4	6	85, 7	2, 4	3	*80, 1	3, 0
120	2	82.		2	86, 7		3	90, 1	3, 9			
165	2	78, 6					3	66, 7				

* Mesures exclusivement par spectrométrie de masse.

Tableau V-27. Cinétique de microdiffusion pour des volumes d'acide sulfurique de 0,3 - 1,0 et 1,3 ml. Les cuves en téflon ont un diamètre intérieur de 24 mm. Microdiffusion de 50 ng de bore à 70 °C.

Les courbes de la figure V-28 montrent au delà de 90 minutes une diminution du rendement : à partir de ce moment, le volume de l'absorbant commence à diminuer fortement. Généralement, après 120 minutes, il ne reste plus que quelques μ l d'eau. Cependant cette chute du rendement est bien moins prononcée que dans le cas des cuves Falcon. En effet, la cinétique de neutralisation de la solution de soude est bien différente. La figure V-29 montre qu'après une chute de pH initial, il reste stable très longtemps aux environs de 5 pour une solution de soude à 25 μ g / ml et aux environs de 10 - 11 pour une solution de soude à 25,1 mg / ml. Il n'y a donc pas une baisse de rendement due au fait que l'on retrouve des propriétés à peu près semblables pour les solutions des compartiments extérieur et intérieur de la cuve. Seule la surface de l'absorbant diminue pendant qu'une faible fraction de bore est entraînée avec l'eau.

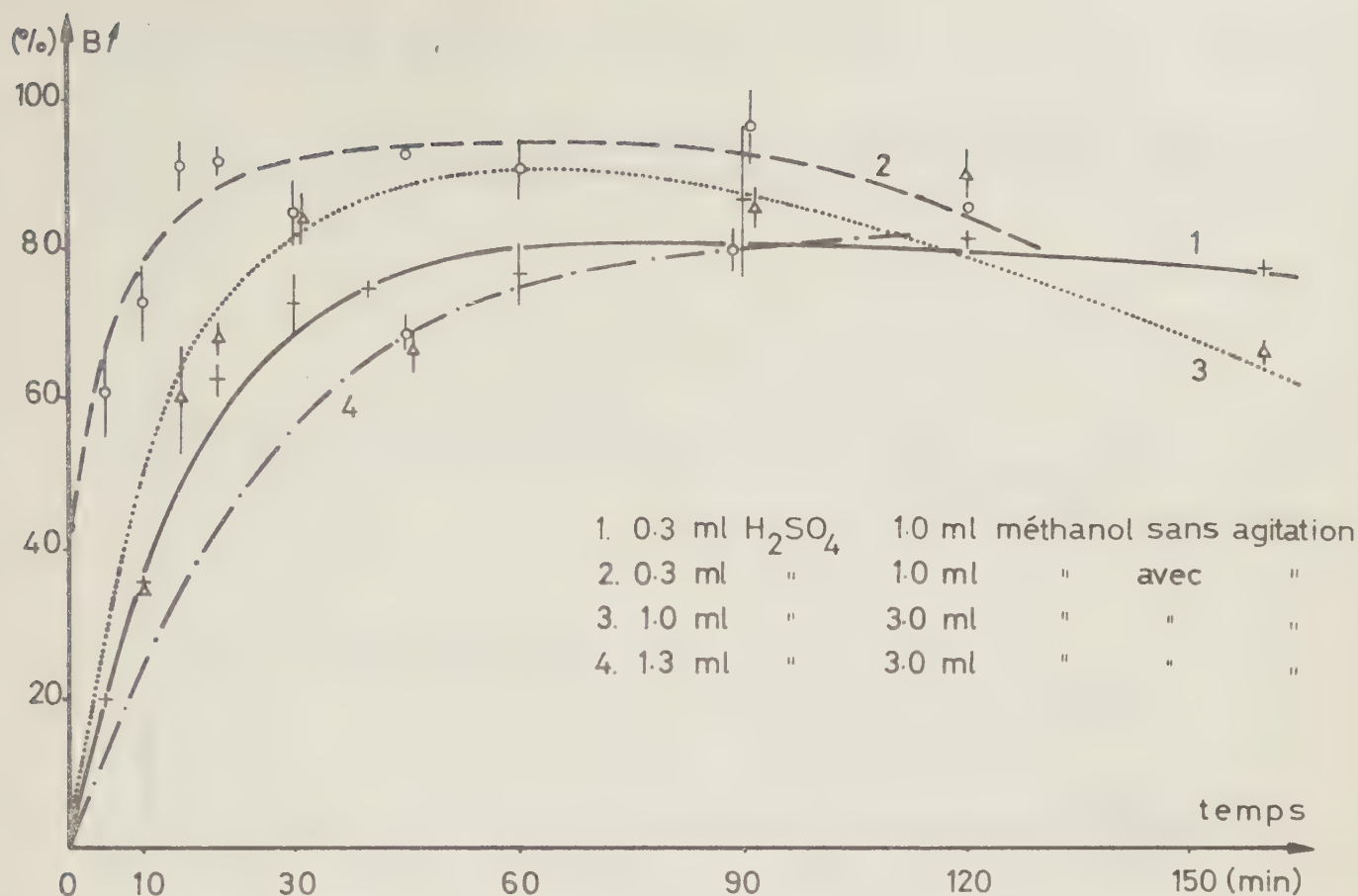


Fig. V-28. Cinétique de microdiffusion pour 50 ng de bore (B) renfermés dans

courbe 1. 0,3 ml d'acide avec 1,0 ml de méthanol sans agitation

courbe 2. 0,3 ml d'acide avec 1,0 ml de méthanol et agitation

courbe 3. 1,0 ml d'acide avec 3,0 ml de méthanol et agitation

courbe 4. 1,3 ml d'acide avec 3,0 ml de méthanol et agitation.

Toutes les courbes présentent un palier au-dessus duquel le bore ne distille plus : 5 % restent en solution pour 0,3 ml d'acide, 10 % pour 1,0 ml et plus pour 1,3 ml.

On peut se demander si la loi de microdiffusion a encore une signification. Conway a montré (53) que pour l'ammoniac, la vitesse de diffusion était inversement proportionnelle au volume.

On peut poser

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B_o - x}{V} \quad V(5)$$

où V est le volume de réaction du compartiment extérieur

d'où $V \cdot \log \frac{B_0}{B_0 - x} = k'' \cdot t$ V(6)

où k'' est la constante de microdiffusion par unité de concentration (ml/min).

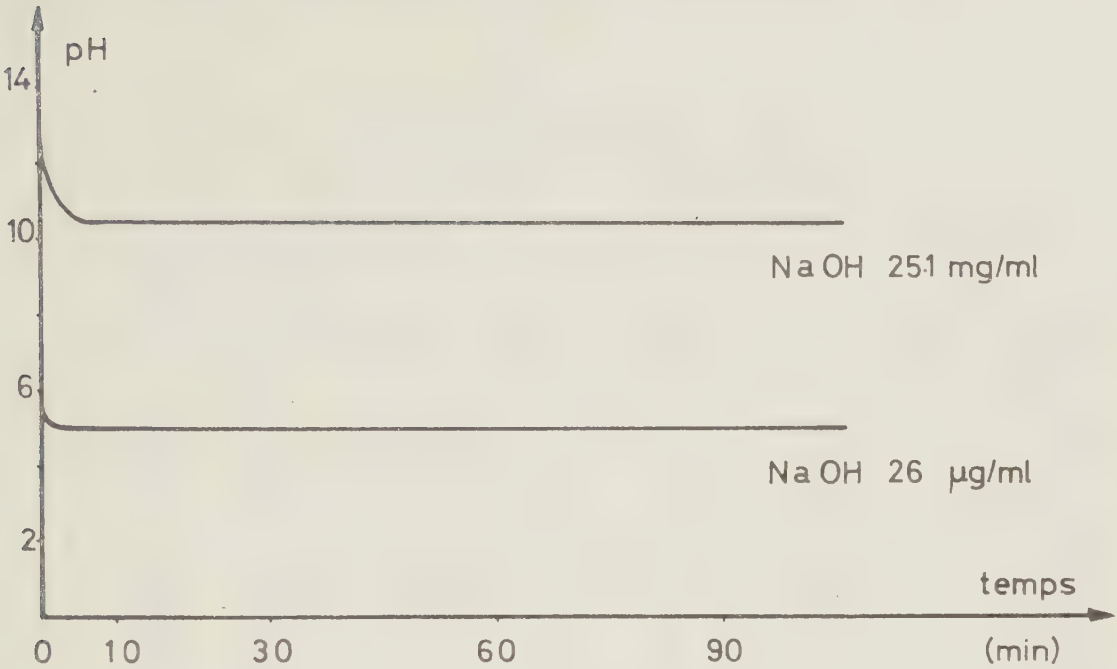


Fig. V-29. Cinétique de neutralisation de solutions de soude caustique à 25,1 mg/ml et 26 µg/ml dans une cuve de microdiffusion en téflon.

Les conditions de réaction étant presque égales dans les trois cas, nous allons voir si la constante k'' garde toujours la même grandeur, V(6) peut s'écrire

$$x = B_0 \left(1 - 10^{-\frac{k'' \cdot t}{V}} \right)$$
 V(7)

Les valeurs de k'' calculées d'après les graphiques sont données dans le tableau V-30.

$B/\%$	volume acide 0,3ml	volume acide 1,0ml	volume acide 1,3ml
80	0,8	1,00	0,035
70	1,0	1,10	0,047
50	1,3	1,10	0,051

Tableau V-30. Valeurs de k'' , constante de microdiffusion pour différents volumes de réaction.

Si on peut considérer les deux premiers cas comme valables, il n'en est rien pour le troisième où la condition du rapport $RMH \geq 3$ n'est pas remplie.

Dans les deux premiers cas - où $RMH \geq 3$ - la constante k'' a pour valeur moyenne 1,05, ce qui indique que la cinétique de microdiffusion est assez rapide. Elle est environ 23 fois plus lente dans le troisième cas.

ϕ_{int10}	spectro. masse			fluorimétrie		
temps min	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$
5	2	47,0	2,1	4	22,9	1,4
10				2	42,5	
20				3	50,9	3,7
30				5	61,1	2,7
35	4	61,9	2,1	1	62,1	
45				2	65,8	
60				2	79,5	
70	2	70,0		2	50,4	
110				2	85,7	

Tableau V-31. Cinétique de microdiffusion pour 50 ng de bore dans 0,3 ml d'acide sulfurique et 1,0 ml de méthanol. Comparaison de la cinétique quand on mesure le rendement par spectrométrie de masse et par fluorimétrie.

Dans la cas de la comparaison de la manipulation avec mesure par spectrométrie de masse et par fluorimétrie, les deux courbes obtenues ont la même allure. La courbe de fluorimétrie est toujours supérieure d'environ 7 % comme rendement, mais les points sont beaucoup plus dispersés.

La courbe V-32 montre qu'il y a une bonne correspondance entre les dosages fluorimétriques et les dosages par spectrométrie de masse après la séparation, même s'il y a une différence de forme de cuve par rapport à la figure V-28.

La différence de 7 % entre les courbes constitue l'erreur qu'il y a entre les deux méthodes.

Mais il est impossible d'en dire plus sur son origine.

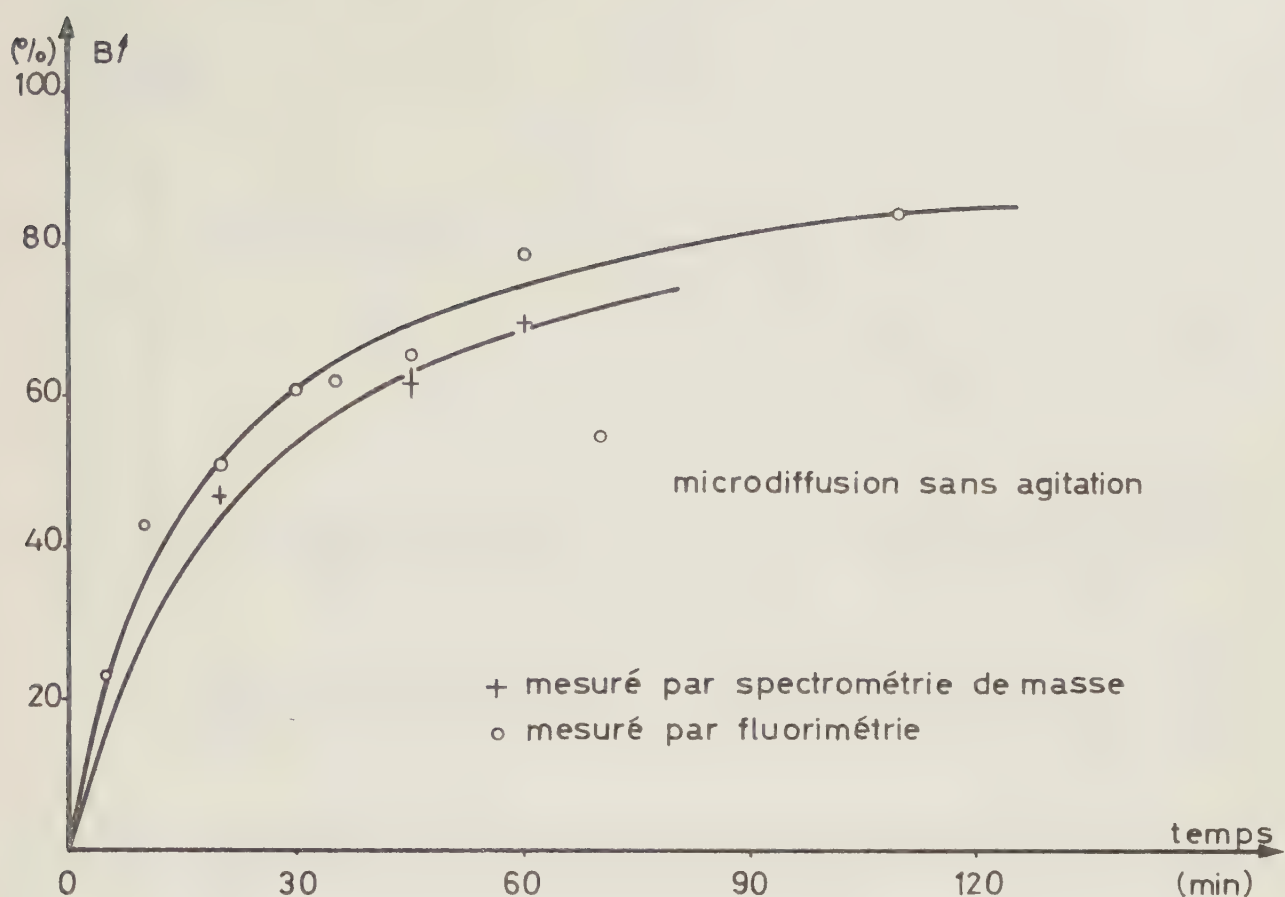


Fig. V-32. Comparaison des cinétiques de microdiffusion dans des cuves de diamètre intérieur de 10 mm entre la spectrométrie de masse et la fluorimétrie pour 50 ng de bore (B_o) à séparer.

5.3.6 Détermination de la limite de sensibilité

Elle a été déterminée pour les cuves de 24 mm de diamètre intérieur. La microdiffusion est faite à 72 °C avec agitation.

La figure V-33 montre que l'on arrive à séparer presque quantitativement 12,5 ng de bore contenus dans 0,3 ml d'acide sulfurique mais que l'on n'arrive pas à descendre au-dessous car les résultats sont aberrants : ils tendent vers une moyenne de 130 % !

Cette limite de sensibilité est donc satisfaisante pour les conditions d'analyse que nous nous sommes fixées par spectrométrie de masse.

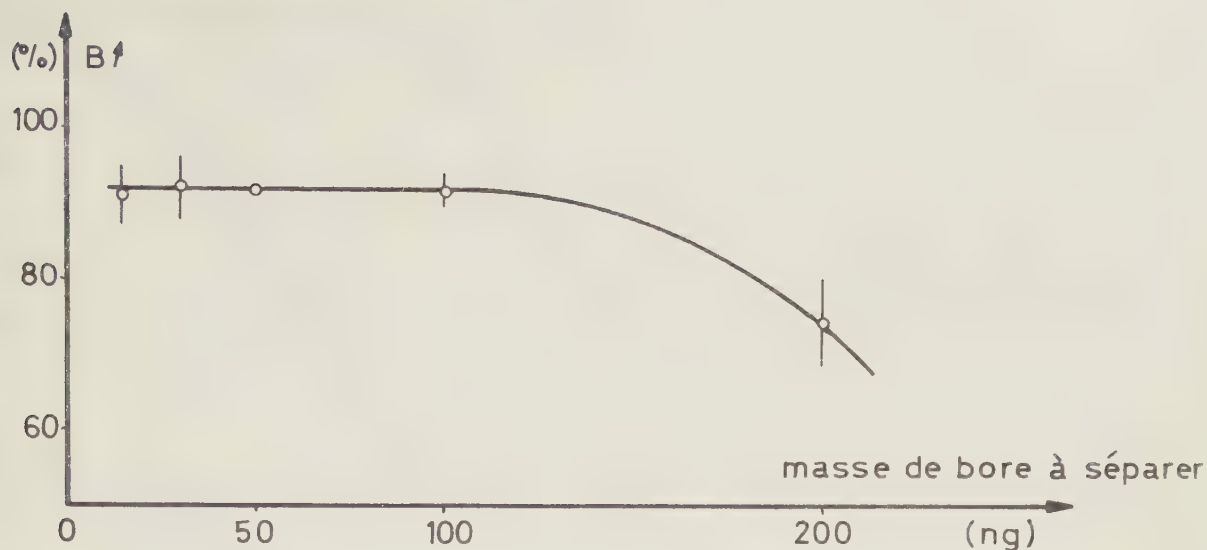


Fig. V-33. Détermination de la limite de sensibilité pour la séparation de traces de bore par microdiffusion.

5.4 Etude du dosage fluorimétrique du bore après séparation par microdiffusion

5.4.1 Influence de l'eau et du méthanol sur l'intensité de fluorescence

L'absorbant de la cuve de microdiffusion ne renferme pas seulement des quantités variables d'eau à la fin du temps de microdiffusion mais encore du méthanol en proportion variable. Or nous avons constaté que l'eau et l'alcool diminuaient l'intensité de fluorescence du bore avec le HMCB de manière assez sensible.

Conditions de mesure: à 0,3 ml d'une solution à 50 ng/ml de bore, on ajoute un volume variable d'eau et de méthanol, puis 0,4 ml d'une solution sulfurique de HMCB à 52,5 $\mu\text{g/ml}$. On complète à 3,0 ml avec de l'acide sulfurique. On développe la fluorescence à 70 °C pendant 35 minutes. On la mesure après 15 minutes de refroidissement.

Les courbes représentant ces phénomènes sont données à la figure V-34.

La fluorescence est perturbée par des traces d'eau, alors qu'elle ne l'est qu'à partir de 0,6 ml de méthanol pour un volume total de solution sulfurique de 3,0 ml.

Par conséquent, nous devons éviter ce phénomène. Il faut concentrer l'absorbant pour éliminer l'effet non reproductible de l'eau et du méthanol sur la fluorescence.

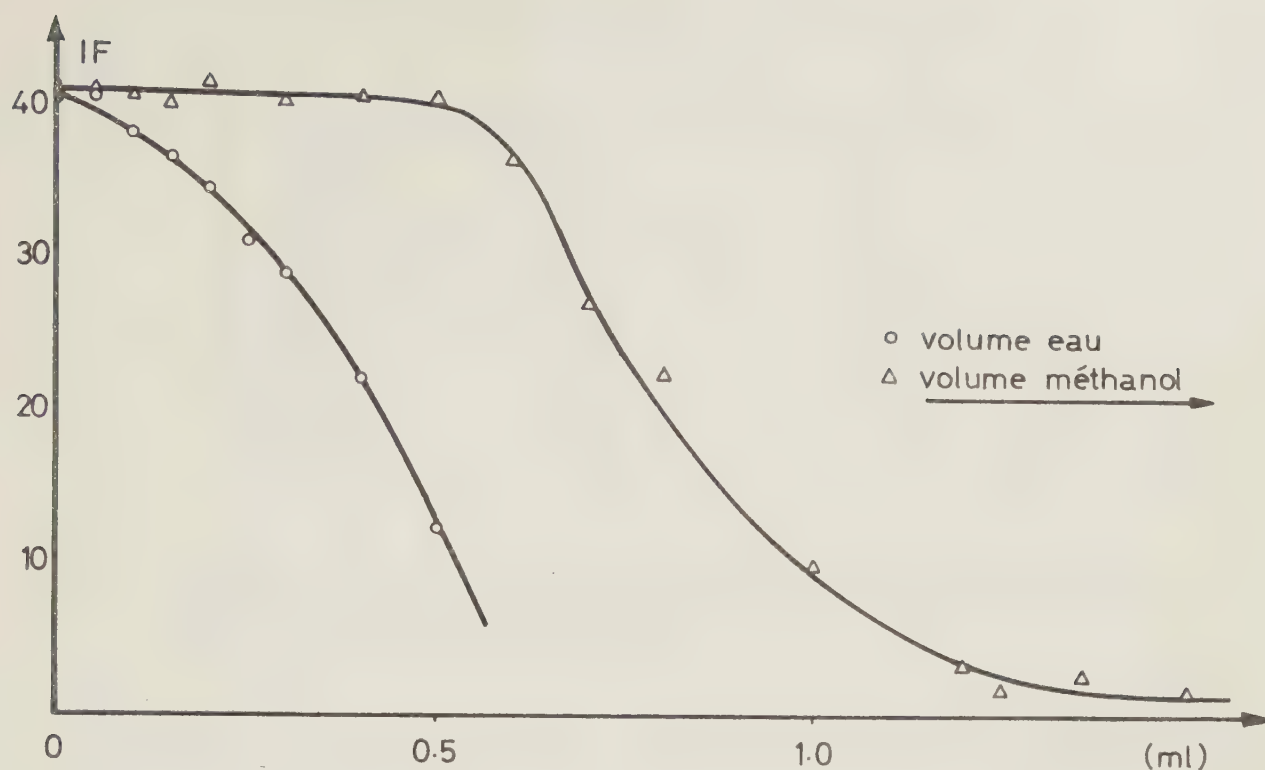


Fig. V-34. Influence de l'eau (o) et du méthanol (Δ) sur l'intensité de fluorescence de 50 ng de bore/3ml avec HMCB.

5.4.2 Influence de la glycérine sur l'intensité de fluorescence et courbe d'étalonnage en présence de glycérine

Pour éviter toute perte en bore, nous avons effectué les concentrations des solutions des compartiments intérieurs des cuves de microdiffusion en milieu alcalin et en présence de glycérine. On évite ainsi une évaporation à sec de ces solutions, cause toujours possible de contamination. D'autre part, la glycérine, en augmentant la viscosité du milieu nous a permis de faire les évaporations sous vide.

5.4.2.1 Remarques sur la pureté de la glycérine

Nous avons utilisé de la glycérine pro analysi Merck. Par chance, le premier lot utilisé No 9.690.679 ne donnait aucune fluorescence parasite caractéristique avec l'acide sulfurique. Par la suite, nous avons constaté que plusieurs autres lots donnent une coloration jaune brun et une fluorescence parasite intense avec l'acide sulfurique. Nous donnons dans le tableau V-35 les valeurs de la fluorescence de 0,1 ml de glycérine dans 3,5 ml d'acide sulfurique et celles de 0,1 ml de glycérine avec 0,4 ml de HMCB dans 3,0 ml d'acide sulfurique. La fluorescence est développée pendant 20 minutes à 70 °C. On la mesure après 15 minutes de refroidissement.

Lot no	0,1ml glycérine + 3,5ml H ₂ SO ₄	0,1ml glycérine + 3,1ml H ₂ SO ₄ + 0,4ml HMCB
391895	121	111
430041	131	120
7948655	70,7	62,1
8464086	22,0	45,3
8504652	74,4	72,8
9632801	6,0	15,8
9690679	5,8	16,1
70081111	5,3	17,0
70105875	6,0	16,2

Tableau V-35. Intensités de la fluorescence parasite de certains lots de glycérine pro analysi Merck en présence d'acide sulfurique et de HMCB.

Remarquons que les lots de glycérine portant un numéro supérieur à 9.632.801 ne présentent pas cette particularité. La garantie des échantillons fabriqués récemment, 70 milliards et plus, n'a plus la rubrique "Schönungs mittel und empyren mat. Anteile der Vorschrift entsprechend" mais "mit Schwefelsäure verbärbare Anteile der Vorschrift entsprechend".

Des essais de purification de la glycérine par solidification de zone selon la méthode de Dufaure de Citres (54) n'ont pas apporté d'amélioration notoire.

Dans les conditions optimum, les blancs de microdiffusion ne doivent pas dépasser la valeur moyenne de $23,5 \pm 0,7$, alors que les blancs de référence sans microdiffusion valent $21,2$. Les mesures sont faites après concentration et dans un volume total de 3,0 ml.

5.4.2.2 Influence de la glycérine sur la fluorescence du bore avec HMCB

Dans les conditions habituelles de mesure, nous avons ajouté des volumes croissants de glycérine. Jusqu'à 0,3 ml de glycérine pour 3,0 ml, aucune variation de fluorescence n'est à signaler, sinon une légère augmentation. A partir de 0,4 ml, la chute de la fluorescence est prononcée et tombe à 0, même au-dessous pour des valeurs supérieures à 1,0 ml. Deux courbes ont été tracées, l'une pour 50 ng/3,0 ml de bore et l'autre pour 20 ng/3,0 ml. La troisième courbe de la figure V-36 donne la fluorescence du blanc pour des volumes de glycérine correspondant à ceux des analyses.

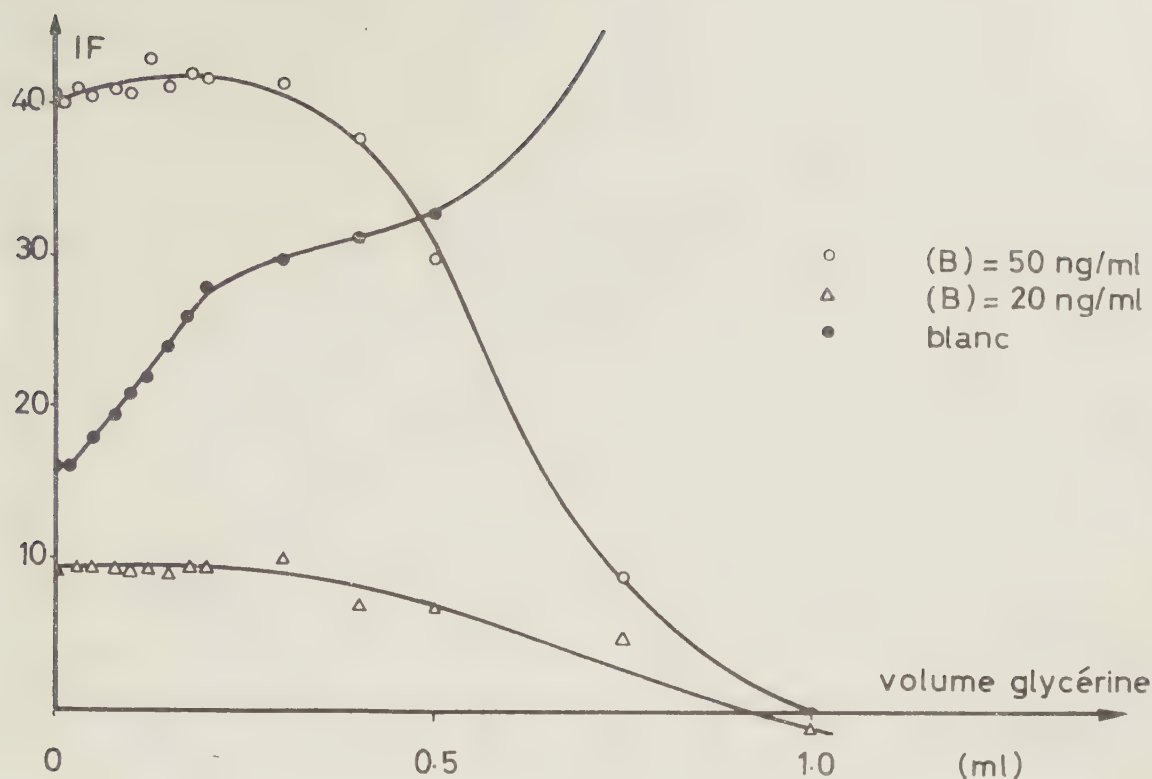


Fig. V-36. Influence de la glycérine sur l'intensité de fluorescence pour 50 ng/3,0 ml et 20 ng/3,0 ml de bore ainsi que la variation d'intensité du blanc pour les mêmes conditions.

Ce phénomène étant accessoire au but recherché, nous n'en avons pas déterminé l'origine.

5.4.2.3 Courbe d'étalonnage

Conditions : au volume acide contenant la masse de bore désirée, on ajoute 0,1 ml de glycérine et 0,4 ml d'une solution de HMCB à 52,5 $\mu\text{g/ml}$ dans l'acide sulfurique. On développe la fluorescence à 70 °C durant 35 minutes et on mesure son intensité après 15 minutes d'attente à température ambiante. On obtient ainsi une droite d'étalonnage tout à fait comparable à celle établie sans glycérine.

La figure V-37 montre une de ces droites où les points représentés sont la moyenne arithmétique des points de deux courbes. Les écarts fort petits ne sont pas donnés sur la courbe.

Les dosages que nous nous proposons d'effectuer après la microdiffusion et la concentration des solutions aqueuses sont donc valables.

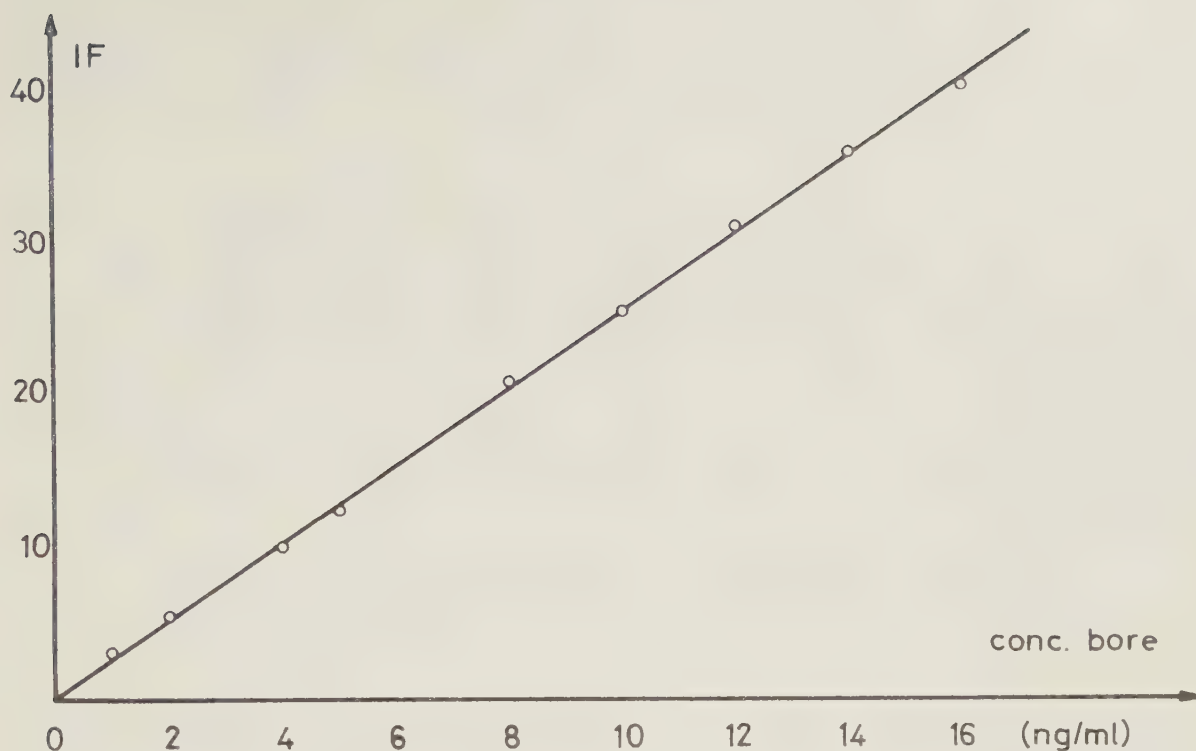


Fig. V-37. Droite d'étalonnage du bore avec HMCB en présence de 0,1 ml de glycérine pour 3,0 ml de solution.

5.4.3 Concentration des solutions

Nous avons donné le mode opératoire au § 4.3.2.1. Nous exposerons ici les raisons qui nous ont fait adopter ce procédé, ainsi que les résultats des tests.

Les solutions servant d'absorbant dans la microdiffusion renferment passablement de soude caustique. Nous avons essayé de concentrer des solutions analogues à celles des compartiments intérieurs des cuves de microdiffusion en les portant à 110°C dans des éprouvettes en quartz. Pour un mélange renfermant 50 ng de bore, 2,51 mg de NaOH dans 0,3 ml d'eau et 0,3 ml de méthanol, la fluorescence passe après concentration à $18,4 \pm 2,1$ au lieu de 42,6, valeur de référence. La valeur du $\bar{\sigma}$ pour 8 mesures montre que la dispersion des points est assez grande. La perte en bore lors de cette concentration représente les 57 % de la masse initiale.

Lorsque le même mélange renferme en plus 130 mg de glycérine, la perte n'est que de 2,7 % : la fluorescence de ces solutions, concentrées, vaut $41,5 \pm 0,9$ au lieu de 42,6 valeur de référence.

Mais dans un cas comme dans l'autre, les éprouvettes en quartz sont attaquées et seul un bref lavage à l'acide fluorhydrique dilué permet d'avoir des surfaces à peu près lisses. Cependant, après quelques usages, il est impossible d'obtenir des résultats reproductibles. L'emploi de soude étant un fait acquis pour la microdiffusion, nous devons

utiliser des éprouvettes chimiquement inertes vis-à-vis de la soude et du méthanol. Les tubes à hémolyse TPS 75 pouvaient convenir. Les résultats obtenus avec 16 éprouvettes en quartz renfermant les mêmes solutions que précédemment ont été comparés à ceux obtenus avec 18 tubes TPS 75 dans les mêmes conditions (Tableau V-38).

tubes	masse glycérine (mg)	masse NaOH (mg)	volume eau (ml)	volume méthanol (ml)	$\overline{IF}$	$\pm \sigma$
quartz	130	2,51	0,3	0,3	41,5	0,9
quartz		2,51	0,3	0,3	47,2	0,9
TPS75	130	2,51	0,5		44,2	0,7

Tableau V-38. Comparaison des intensités de fluorescence après concentration de solutions renfermant 50 ng de bore.

Dans le système d'évaporation sous vide utilisé, les éprouvettes en quartz sont source de difficultés parce que leur diamètre extérieur n'est pas constant. Les tubes à hémolyser TPS 75 n'ont pas cet inconvénient.

5.4.3.1 Appareillage

Le système complet d'évaporation comprend "une tête d'évaporation", deux trappes en verre plongées dans l'azote liquide, deux trappes métalliques pour piéger l'huile d'une pompe rotative Leybold. La "tête d'évaporation" est formée par deux rangées de raccords Serto modifiés selon l'esquisse V-39. Ces raccords sont reliés entre eux par des tubes en cuivre groupés de telle sorte qu'il n'y ait qu'une sortie vers le système de vide.

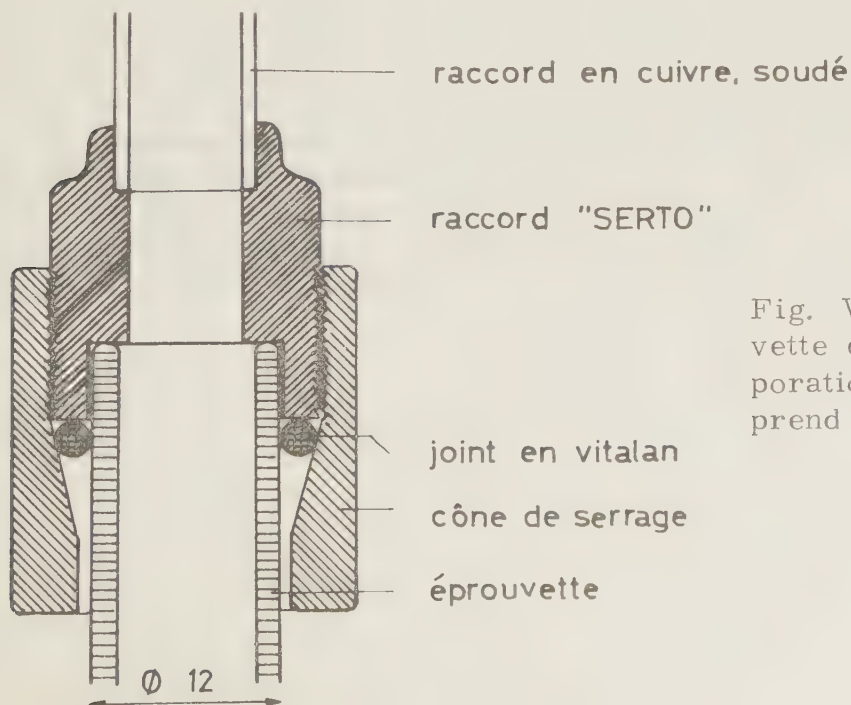


Fig. V-39. Fixe-éprouvette de la "tête d'évaporation" qui en comprend douze.

Les trappes en verre sont schématisées à la figure V-40.

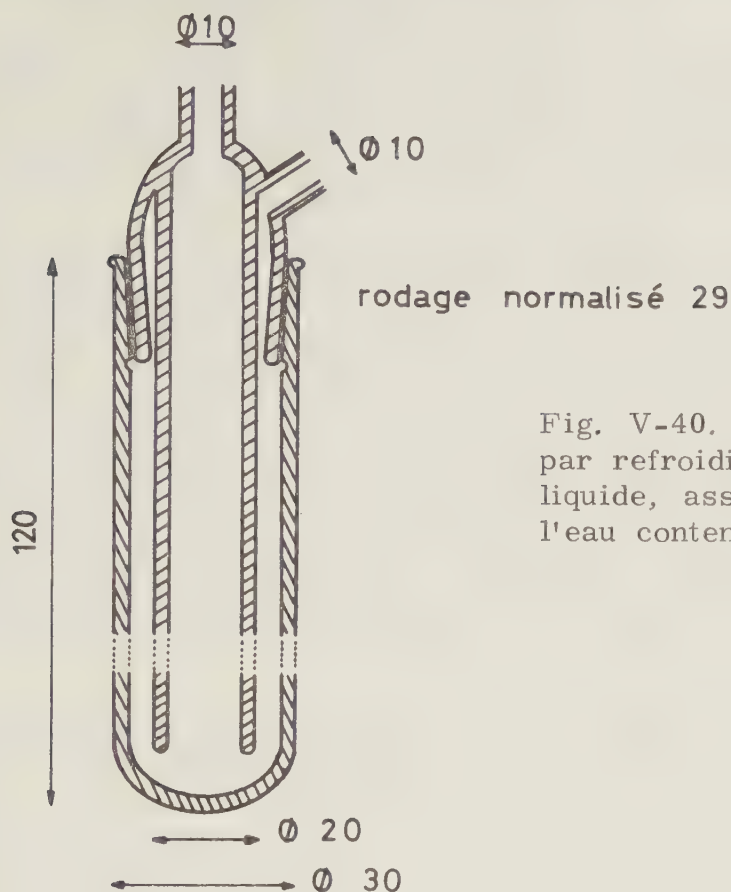


Fig. V-40. Trappe en verre qui, par refroidissement dans l'azote liquide, assure l'évaporation de l'eau contenue dans les tubes.

5.5 Microdiffusion avec récupération directe du bore distillé sur un filament de thermoionisation

5.5.1 Introduction

Parallèlement à l'étude qui a fait l'objet du § 5.3, nous avons essayé d'obtenir dans des conditions non quantitatives de microdiffusion des résultats reproductibles qui nous permettent de récupérer directement le bore distillé par une goutte de solution de soude placée sur le filament de thermoionisation. Les résultats obtenus avec les cuves Falcon étant négatifs, nous avons conçu une cuve en téflon qui aurait dû permettre de réaliser cette opération en même temps qu'une mise en solution éventuelle. Les résultats s'étant avérés eux aussi peu satisfaisants, nous ne les décrirons pas.

5.5.2 Etude du rendement de microdiffusion avec des cuves Falcon pour différentes masses de bore

Un disque de téflon de diamètre légèrement inférieur à celui du compartiment intérieur des cuves est placé dans ce dernier. Sur ce disque, deux fines fentes permettent de pincer un filament de rhénium préalablement étuvé et plié de telle manière qu'il puisse être soudé sur une unité.

Le méthanol provoque un phénomène supplémentaire à celui qui a été décrit aux § 5.2.3 et 5.3.4 : on ne peut en mettre le volume optimum par rapport aux 0,3 ml de solution acide renfermant le bore; la cuve ne peut le contenir. De plus, la goutte se trouvant sur le filament isolé thermiquement s'enfle par condensation de méthanol et tombe. Nous avons mis 0,3 ml de solution sulfurique à la place de 0,1 ml, parce qu'il nous paraissait peu vraisemblable que dans le cas de dosage, nous pourrions disposer de solutions suffisamment concentrées. Même si les conditions de rapport 3 : 1 entre le volume de méthanol et le volume d'acide sulfurique sont respectées, le volume de solution de soude qui ne peut guère excéder 9 μ l empêchera toute séparation quantitative.

Conditions de mesure : on place sur un filament de rhénium 9 μ l d'une solution renfermant 24,0 mg/ml de NaOH et 55,4 mg/ml de glycérine; dans le compartiment extérieur, 0,3 ml d'une solution sulfurique renfermant une masse variable de bore et 0,3 ml de méthanol. On ferme la cuve, on fixe son couvercle et on la place avec beaucoup de précautions dans une étuve à 70 °C. Au bout de 10 à 11 minutes, la goutte sur le filament est sèche et il ne sert à rien de continuer la microdiffusion. Après avoir ouvert la cuve, on place le filament sur le système de séchage décrit au § 5.3.2.2. On dépose alors 0,85 μ l d'un mélange renfermant 64,3 ng de bore traceur (QBT) et 10 μ g de NaOH ainsi que 0,85 μ l de glycérine. On sèche et on calcine le tout avant de procéder à l'analyse par spectrométrie de masse. La grande difficulté de ce mode opératoire est de bien homogénéiser le bore provenant de la microdiffusion avec le traceur et la glycérine.

A cause de l'inhomogénéité isotopique possible, nous n'avons tenu compte que des mesures présentant une composition isotopique constante au cours de l'analyse. Le tableau V-41 donne les valeurs des masses de bore diffusé et des rendements de microdiffusion pour des masses variables de bore à séparer.

Pour des masses de bore à séparer inférieures à 179 ng, il semble bien que la masse de bore récupérée sur le filament suive une loi exponentielle mais trois résultats aberrants sur 8 mesures ne permettent pas de l'affirmer.

Le rendement de microdiffusion est voisin de 3% pour les masses de bore supérieures à 100 ng, de 10 % pour des masses de l'ordre de 30 ng de bore à microdiffuser. On ne peut dégager aucune loi quant au rendement de microdiffusion en fonction de QBN.

QBN (ng)	nb	mB/ (ng)	B/ (%)	$\pm \bar{\sigma}$
214,3	1	1,55	0,72	0,3
183,1	1	30,4	16,6	
179	3	5,78	3,0	
103	1	4,05	3,9	
89,5	4	7,21	8,1	0,7
35,8	10	3,41	9,5	1,0
17,9	6	1,87	10,5	1,2
8,97	6	1,34	14,9	3,5

Tableau V-41. Rendement de microdiffusion de masses variables de bore (QBN) avec récupération sur 9 μ l de solution de soude. mB/ : masse de bore microdiffusée et absorbée sur la goutte.

La cinétique établie dans les mêmes conditions laisse tout aussi son-
geur : tableau V-42.

temps min	nb	B/ %	$\pm \bar{\sigma}$
0	2	4,8	1,3
1	3	10,0	
3	5	5,5	
5	2	4,9	
10	1	5,9	

Tableau V-42. Cinétique de microdiffusion pour le cas de récupération directe sur le filament de thermoionisation.

Bon nombre de mesures effectuées dans la cuve de Conway de diamètre intérieur de 10 mm ont montré qu'il ne faut pas compter faire des microdiffusions dans les conditions présentes avec un rendement supérieur à 20 % si l'on n'a pas au moins 50 μ l de solution d'absorbant, supérieur à 35 % si l'on n'a pas 100 μ l.

50 μ l donnent un rendement moyen de 24,5 %

100 μ l donnent un rendement moyen de 39,6 %

150 μ l donnent un rendement moyen de 27,0 %

200 μ l donnent un rendement moyen de 38,0 %.

Dès 100 μ l, le compartiment central de la cuve est complètement recouvert de solution. De ce fait, la surface de l'absorbant n'augmente plus, comme le rendement. Cette façon de voir doit être abandonnée.

Nous pouvons dire en guise de conclusion que la mise au point d'une séparation avec récupération du bore sur un filament de thermoionisation sans risque de contamination se heurte aux lois décrites au § 5.3 :

la surface de l'absorbant n'est pas suffisante; elle doit être d'au moins

5 cm². Le rapport des volumes de méthanol et d'acide sulfurique est inférieur à 3, si bien que la loi de cinétique de microdiffusion n'est pas applicable.

De plus, le temps de microdiffusion n'est pas assez long pour que l'on atteigne un équilibre. Il ne peut pas être augmenté à cause de l'évaporation de la goutte d'eau se trouvant sur le filament.

DOSAGES

Tous les dosages ont été effectués par spectrométrie de masse.

6.1 Dosage du bore dans la glycérine

Nous avons procédé de deux manières différentes. La première consiste à voir si le dosage par spectrométrie de masse est possible après séparation du bore par microdiffusion; la seconde a pour but de développer une méthode de dosage direct par spectrométrie de masse en utilisant non pas des solutions diluées, mais la glycérine comme composant important du milieu dans lequel se trouvait le traceur. Les dosages se font sur quelques lots de glycérine pro analysi Merck.

6.1.1 Dosage après séparation

On utilise des cuves de microdiffusion de diamètre intérieur de 24 mm.

Mode opératoire : on pèse dans un ballon de 10 ml une masse de glycérine légèrement inférieure à 1 g. On ajoute 5 ml d'une solution sulfurique de traceur de concentration exactement connue, voisine de 30 ng/ml. Connaissant la densité de la glycérine à doser, on calcule le volume total de la solution (donnée théorique qui ne sert qu'au calcul de QBN, mais n'influence pas la mesure de RM).

Homogénéiser la solution en la plaçant dans un vibreur au moins 5 minutes. Prélever ensuite 1,0 ou 0,5 ml de ce mélange, le placer dans une cuve de microdiffusion dont les bords ont été légèrement graissés. Mettre trois fois plus de méthanol, soient 3,0 ou 1,5 ml. Déposer au centre 0,3 ml d'une solution renfermant 8 μg de NaOH. Fermer la cuve de microdiffusion, la fixer sur le support servant à l'agitation. Faire en parallèle quatre manipulations. Mélanger l'acide avec le méthanol. La microdiffusion se fait à 70 - 72 °C pendant 90 minutes. Les couvercles des cuves doivent être bombés à la fin de la réaction comme preuve d'une étanchéité complète des cuves durant la séparation. Celle-ci terminée, on aspire à la trompe à eau le contenu du compartiment extérieur (H_2SO_4 - méthanol), on procède selon l'organigramme de la figure V-20.

Les quelques μl de solution concentrée qui restent dans le compartiment intérieur sont déposés sur un filament préalablement étuvé et de géométrie adaptée à l'unité de thermoionisation. On calcine le mélange (voir

§ 5.3.2.2) et on effectue l'analyse par thermoionisation.

Remarque : si, au lieu de calculer le volume total de la solution de glycérine dans l'acide sulfurique, on complète le volume à 10 ml, on risque de ne pas pouvoir homogénéiser suffisamment le mélange acide sulfurique - glycérine et traceur pour qu'il soit isotopiquement homogène. Quatre mesures faites d'après une solution préparée de cette manière ont donné comme résultat pour le dosage du bore dans la glycérine pro analysi Merck No 9.632.801 0,15 ppm, 0,006 ppm, 0,597 ppm et 0,316 ppm, valeurs aberrantes.

Les résultats sont donnés dans le tableau VI-1.

mes.	GLY (mg)	QBT (ng)	SC (μ g)	prise (ml)	$\overline{RM}$ i_{10}/i_{11}	t. $\bar{\sigma}$ P=95% (%)	QBN (ng)	conc. (ppm)
445	52,150	13,83	248,2	0,5	4,448	3,2	3,55	0,068
443	102,19	27,66	248,2	1,0	5,802	1,1	5,04	0,049
441	76,100	13,92	63,4	0,5	4,073	0,71	3,99	0,052
440	137,20	27,86	63,4	1,0	1,926	0,33	19,9	0,145
439	137,20	27,86	63,4	1,0	3,732	0,30	8,86	0,065
438	133,90	27,99	259,0	1,0	4,643	2,1	6,77	0,051
436	133,90	27,99	259,0	1,0	3,574	0,40	9,38	0,070
435	133,90	27,99	259,0	1,0	3,8623	8,5	8,53	0,063

Tableau VI-1. Dosage du bore renfermé dans la glycérine pro analysi Merck, lot No 9.632.801. GLY : masse de glycérine, QBT : masse de bore traceur, SC : masse de NaOH, $\overline{RM}$: rapport isotopique moyen du mélange, t : t de Student pris pour un seuil de probabilité de 95 %, QBN : masse de bore dosée.

La concentration moyenne du bore dans le lot de glycérine No 9.632.801 est de $0,060 \pm 0,008$ ppm (P = 95 %). La valeur de la mesure 440 a été considérée comme aberrante. Nous n'avons pas tenu compte de la teneur en bore de la soude qui est du même ordre de grandeur que celle de la glycérine, la masse de soude étant toujours bien plus petite que celle de la glycérine. Il n'a pas été possible de vérifier les résultats par fluorimétrie.

6.1.2 Dosage direct dans quelques lots de glycérine

Les solutions de traceur doivent être diluées de telle sorte qu'on se trouve dans la zone des sensibilités relatives adéquates définies aux § 4.6.2 et 4.6.3.

Mode opératoire : on pèse dans un flacon en polyéthylène 0,5 ml de glycérine pro analysi Merck. On ajoute 2,0 ml d'une solution aqueuse de traceur renfermant 1,56 $\mu\text{g}/\text{ml}$ et 0,5 ml d'une solution de 12,5 mg de soude. Après avoir fermé le flacon et longuement homogénéisé la solution, on en prélève 5 ou 10 μl que l'on dépose sur le filament d'évaporation d'une unité de thermoionisation. Après calcination, on effectue l'analyse par spectrométrie de masse.

Les résultats sont consignés dans le tableau VI-2.

mes.	GLY (mg)	lot no	QBT (ng)	SC (μg)	$\overline{\text{RM}}$ i_{10}/i_{11}	t. $\overline{\sigma}$ P=95% (%)	QBN (ng)	conc. (ppm)
455	6,125	9632801	12,48	48,1	15,03	5,6	0,38	0,062
456	6,120	9690672	12,48	48,1	20,33	3,6	0,16	0,026
459	2,042	9690672	10,4	41,8	22,59	1,3	0,067	0,032
488	1,026	70081111	5,2	20,9	21,80	2,2	0,057	0,056

Tableau VI-2. Dosage direct du bore dans quelques lots de glycérine .

Les résultats de la mesure 455 concordent avec les résultats précédents. Quant aux autres glycérines, elles ont toutes des concentrations en bore inférieures à 0,1 ppm.

Il faut cependant remarquer que cette méthode ne permet pas de considérer comme valable plus de la moitié des mesures : le flux d'ions est insuffisant ou l'homogénéité isotopique laisse à désirer.

Le dosage du bore par fluorimétrie ne peut pas être fait après séparation par microdiffusion car les masses de bore entrant en jeu sont trop faibles pour être déterminées.

6.2 Dosage du bore dans un acier doux

L'acier de référence que nous avons utilisé est l'acier BCS No 273 dont la teneur en bore de 0,0025 % a été déterminée par le BCS. Cet acier renferme 98,3 % de fer.

6.2.1 Mise en solution

Elle se fait dans un ballon jaugé de 10 ml dont le col est serré dans un condenseur métallique rempli d'azote liquide comme le montre la figure VI-3. Nous avons choisi l'azote liquide car c'est un agent de réfrigération efficace et courant dans un laboratoire de spectrométrie de masse. Il est évident que tout autre agent efficace peut être utilisé.

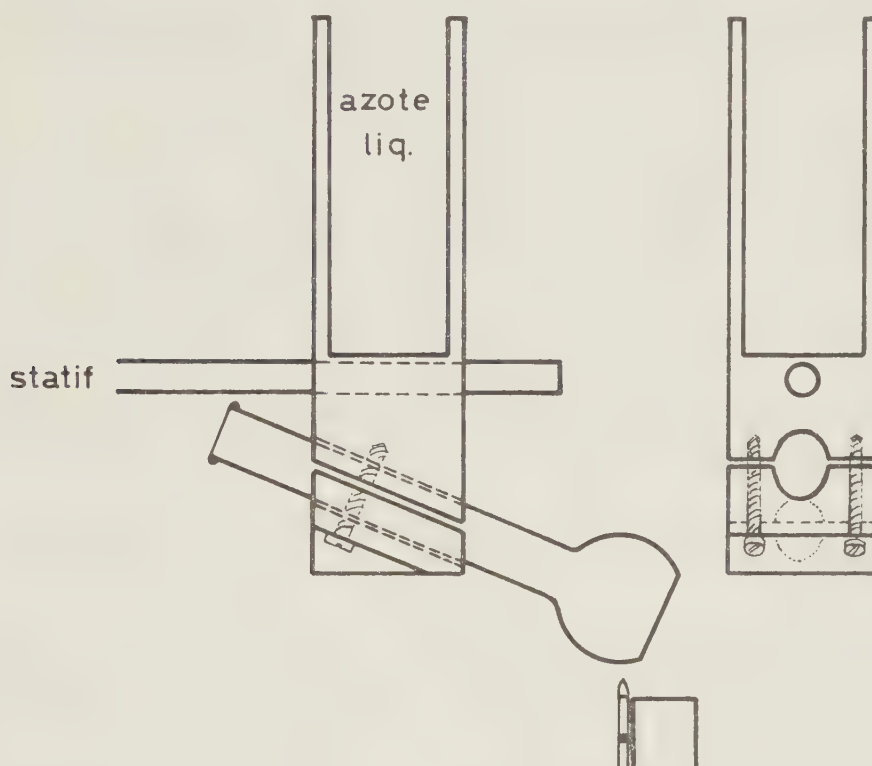


Fig. VI-3. Système de condenseur à azote liquide pour retenir les vapeurs provenant de la mise en solution du fer par l'acide sulfurique.

On pèse exactement une prise d'environ 15 mg d'acier doux dans un ballon de 10 ml. On ajoute 5 ml d'une solution sulfurique de traceur à 93,60 ng/ml. On recouvre le haut du col par un morceau de parafilm. On fixe le ballon dans le condenseur pour qu'il puisse tourner librement. On remplit la trappe d'azote liquide jusqu'à ce que le dessous atteigne moins trente à moins quarante degrés C. On chauffe lentement le ballon avec la veilleuse d'un bec Bunsen. Un léger dégagement d'hydrogène est visible. On continue à mettre de l'azote liquide dans le condenseur tout au long de l'opération. Au bout d'environ 10 minutes de chauffage, apparaît un précipité très cristallin, très pailleté.

Il s'agit là de sulfate ferreux anhydre. En moins de 20 minutes, tout le fer métallique est dissous. On continue à chauffer encore 20 minutes pour bien homogénéiser la solution. Toutes les vapeurs pouvant provenir de ce chauffage sont solidifiées au niveau de la trappe. Le parafilm est gonflé par la pression d'hydrogène provenant de l'oxydation du fer par l'acide sulfurique.

Le précipité de sulfate ferreux qui s'est formé à la fin de la mise en solution importe peu si le mélange de bore naturel et du traceur est correctement effectué. Il faudra veiller au moment de la microdiffusion à homogénéiser la solution préparée ci-dessus.

6.2.2 Microdiffusion et dosage des solutions de fer

Pour effectuer la séparation du bore de la solution sulfurique, la technique de microdiffusion doit être suffisamment au point pour que les blancs soient faibles et reproductibles (tableau VI-4).

mesures	QBT (ng)	GLY (μ g)	SC (μ g)	$\overline{RM}$	t. $\overline{\delta}$ P=95% (%)	QBN (ng)
513	28,08	1195	259	18--21		
511	28,08	1195	259	20		0,4
510	28,08	1195	259	16,91	7,1	0,80
507	28,08	1107	488	26,47	17	0,013
495	28,08	6125	259	21,92	10	0,30

Tableau VI-4. Blancs de microdiffusion mesurés par spectrométrie de masse.

Les blancs correspondant à des masses de bore inférieures au ng sont préparés de la manière suivante : on place au centre d'une cuve de microdiffusion 0,3 ml d'une solution de 8 μ g de NaOH et 5 μ l d'une solution de glycérine à 50 %, ceci afin d'éviter une inhomogénéité en déposant la glycérine à la fin de la microdiffusion; dans le compartiment extérieur, on place 0,3 ml d'une solution sulfurique à 28,1 ng de traceur et 1,0 ml de méthanol. La microdiffusion a lieu à 70 °C avec agitation pendant 30 minutes. On procède ensuite selon la description de la figure V-20.

Pour le dosage du fer, on procède exactement de la même manière que ci-dessus, mais on dépose 0,3 ml de solution de fer. Dans le tableau VI-5, nous donnons les valeurs expérimentales obtenues. Nous avons cependant éliminé les mesures aberrantes car le rapport isotopique mesuré varie au cours de la mesure (inhomogénéité isotopique). Pour éviter ce phénomène, nous avons mis la glycérine au centre de la cuve avant la séparation.

La moyenne des concentrations en bore dans l'acier No 273 est de 31,6 $\pm$ 6,0 ppm (P = 95 %).

mes.	FER (μg)	QBT (ng)	GLY (μg)	SC (μg)	nb	$\overline{\text{RM}}$	t. $\bar{\sigma}$ P=95% (%)	QBN (ng)	conc (ppm)
528	914,4	28,08	2413	529,2	34	1,948	12,0	19,8	21,6
526	914,4	28,08	2413	259,2	21	1,458	12,0	28,1	30,7
520	939,9	28,08	6125	259,2	34	1,280	0,73	33,4	35,5
518	939,9	28,08	6125	259,2	46	1,202	1,59	36,3	38,6
517	939,9	28,08	2413	259,2	3	1,166	2,01	37,8	40,2
515	939,9	28,08	2413	259,2	30	1,742	14,0	22,7	24,2
514	939,9	28,08	2413	259,2		1,441		28,7	30,5

Tableau VI-5. Dosage du bore dans l'acier BCS No 273

Le dosage est donc possible avec une relativement bonne précision. L'exactitude de la méthode est de l'ordre de grandeur de la précision. Les dosages fluorimétriques du même échantillon (1) donnent des concentrations en bore variant de 21 à 28 ppm avec une moyenne de 24,0 ppm. Aucun argument valable ne permet de donner la raison de cette différence.

CONCLUSION

Nous nous étions fixé comme but la mise au point d'une méthode de dosage du bore par spectrométrie de masse ayant si possible une limite de sensibilité inférieure au ppm.

Kolčín et coll., Perié et coll. furent des précurseurs en ce sens qu'ils étudièrent les conditions d'émission par thermoionisation de l'ion métaborate et mirent au point une méthode de dosage permettant de mesurer une masse de 1 μg de bore.

Notre travail comprend deux grands volets : le premier est une étude du dosage du bore proprement dit par spectrométrie de masse, la séparation rapide par microdiffusion du bore d'un échantillon fait l'objet du second.

7.1 Dosage par spectrométrie de masse

Notre contribution a principalement porté sur la définition des limites de sensibilités relative et absolue en utilisant comme critère une comparaison entre l'erreur et la précision. La dilution isotopique étant une méthode d'analyse qui mathématiquement devrait donner des résultats exacts, l'analyste peut exiger une exactitude choisie en fonction de ses besoins. Le spectromètre de masse, pour des mélanges isotopiquement homogènes, a une précision de mesure qui dépend avant tout de l'électronique et de la constance du flux d'ions au cours du temps. Dès lors, il devient possible de comparer l'erreur et l'imprécision ainsi que de considérer que l'une ne doit pas être supérieure à l'autre.

Les sources d'erreur sont principalement celles qui proviennent des erreurs sur les mesures des volumes lors de la préparation des solutions servant aux tests.

Le dosage par thermoionisation du bore est limité par la présence du strontium, beaucoup plus facilement ionisable que le borax et qui a un isotope de même m/e que l'ion métaborate de m/e 88. La correction effectuée grâce à l'isotope ^{86}Sr n'est valable que s'il n'y a que très peu de cet élément sous forme ionique.

7.2 La microdiffusion du bore

C'est là, croyons-nous, la partie la plus originale du travail. Nous avons montré que la microdiffusion du bore est possible dans des cuves en plastic du commerce comme dans des chambres de réaction un peu plus sophistiquées en téflon. La relation entre le volume de l'ab-

sorbant et le rendement de microdiffusion est simple, mais celle qui préside à la formation d'ester triméthylborique est plus complexe : nous avons montré que le rendement de microdiffusion est en relation proportionnelle avec le rapport du volume de méthanol/volume d'acide sulfurique tant que celui-ci est ≤ 3 . A ce moment, la cinétique de microdiffusion devient le phénomène prépondérant et exponentiel.

La constante de microdiffusion qui tient compte du volume est de 1,05 (ml/min) pour les cuves en téflon. Elle indique une cinétique relativement rapide. Cette même constante tombe à des valeurs inférieures si les conditions de rapport volume de méthanol / volume d'acide sulfurique ≥ 3 n'est pas remplie.

7.3 Dosages

Ces deux techniques étant maîtrisées, nous avons pu mettre au point la méthode de dosage du bore dans la glycérine et celle du bore dans un acier doux.

Genève, le 16 septembre 1970

Chapitre VIII

ANNEXES

ANNEXE 1

CALCUL DU RAPPORT ISOTOPIQUE POUR UN COURANT D'IONS DECREISSANT EN EXPONENTIELLE

3400032007013600032007024902402511963611300102

JOB 5 50000

FOR

*LDISKREGR

```

SUBROUTINE REGR (N,X,Y,A,B,X0,R,SR,TEXP,SDROI)
DIMENSION X(10),Y(10),XY(10),X2(10),YCALC(10)
SXY = 0.
SY = 0.
SX = 0.
SX2 = 0.
DO 10 I = 1,N
XY(I) = X(I)*Y(I)
X2(I) = X(I)*X(I)
SXY = SXY + XY(I)
SY = SY + Y(I)
SX = SX + X(I)
10 SX2 = SX2 + X2(I)
AN = N
D = (AN*SX2)-(SX*SX)
A=((AN*SXY)-(SX*SY))/D
B = (-(SX*SXY)+(SX2*SY))/D
X0 = - B/A
XMOY = SX/AN
YMOY = SY/AN
SDXDY = 0.
SDX2 = 0.
SDY2 = 0.
DO 20 I = 1,N
SDX2 = SDX2 + ((X(I)-XMOY)*(X(I)-XMOY))
SDY2 = SDY2 + ((Y(I)-YMOY)*(Y(I)-YMOY))
20 SDXDY = SDXDY + ((X(I)-XMOY)*(Y(I)-YMOY))
R = SDXDY / SQRT(SDX2*SDY2)
SR = SQRT((1.-(R*R))/(AN-2.))
TEXP = R/SR
SOMM = 0.
DO 30 I = 1,N
YCALC(I) = (A*X(I))+B
30 SOMM = SOMM+((YCALC(I)-Y(I))*(YCALC(I)-Y(I)))
SDROI = SORT(SOMM/(AN-2.))
RETURN
END

```

JOB 5 50 00

FORX

C

+ CALCUL DES RAPPORTS EN DILUTION ISOTOPIQUE

DIMENSION A(30),T1(10),T2(10),Y1(10),Y2(10),ALY1(10),ALY2(10),DTY(110)

READ 10,NS

10 FORMAT(13)

READ 300,F

ANNEXE 2

CALCUL DES RAPPORTS ISOTOPIQUES ET DES MASSES DE
BORE DOSEES A PARTIR DES DONNEES DES SPECTRES DE
MASSE

PROGRAM THERM6

DIMENSION A(80),B(80),BORA8(500),BORA9(500),RM(500),R(500)

ORDRES DE LECTURES

=====

SUR CARTE DE COULEUR

RAPPORT 10B/11B,RN,RT (2F7.4),FACTEUR CORRECTION,F(E10.3)

SUR CARTES BLANCHES

NOMBRE DE SERIES,NS, (13)

TITRE DE LA SERIE (80A1)

NUMERO GENERAL DE LA MESURE PME (A4)

REMARQUE GENERALE,RE,ARQ (A3,A2)

QUANTITES MISES SUR LE FILAMENT BT(QBT),BN(QBN),SOUDE(SC),GLYCERIN
1E(GLY),(2F8.3,2F8.1),AUTRE(E8.3)

NOMBRE DE SOUS-ENSEMBLES,NENS(13)

TITRE DE SOUS-ENSEMBLE (80A1)

NUMERO DU SOUS-ENSEMBLE,APME (A4)

CLASSIFICATION SELON A,CLASS (F3.1)

REMARQUE,REM,ARQUE (A3,A2)

NOMBRE DE CARTES DU SOUS-ENSEMBLE (13)

INTENSITE DES PICS 88 ET 89,BORA8,BORA9,(2F8.1)

READ 100,RN,RT,F

100 FORMAT (2F7.4,E10.3)

READ 101,NS

101 FORMAT (13)

238 READ 102,(A(ILEC),ILEC=1,80)

PRINT102,(A(ILEC),ILEC=1,80)

102 FORMAT (80A1)

READ 97,PME

97 FORMAT(A4)

READ 96,RE,ARQ

96 FORMAT(A3,A2)

READ 105,QBT,QBN,SC,GLY,AUTRE

105 FORMAT(F8.3,F8.3,2F8.1,E8.3)

ATTENTION AU FORMAT E8.3

READ 103,NENS

103 FORMAT (13)

PRINT 104

104 FORMAT (/)

NINI=1

NADD=0

DO 203 K=1,NENS

I VOIE=0

READ 102,(B(ILEC),ILEC=1,80)

PRINT102,(B(ILEC),ILEC=1,80)

READ 98,APME

98 FORMAT (A4)

READ 107,CLASS


```

107 FORMAT (F3.1)
   READ 99,REM,ARQUE
99  FORMAT (A3,A2)
   READ 103,NBCAR
   PRINT 104
   NADD=NADD+NBCAR
   IVOIE=0
   DO 200 I=NINI,NADD
   READ 108,BORA8(I),BORA9(I)
108  FORMAT (2F8.1)
   R(I)= BORA8(I)/BORA9(I)
   BONZ=100./(R(I)+1.)
   BDIX=100.-BONZ
   BONZC=BONZ-(F*BDIX)
200  RM(I)=BDIX/BONZC
206  RMES=0.
   DO 239 I=NINI,NADD
239  RMES=RMES+RM(I)
   RMOY=RMES/NBCAR
   SOM=0.
   DO 201 I=NINI,NADD
201  SOM=SOM+((ABS(RMOY-RM(I)))*2.)
   ANCB=NBCAR
   SIGMO=SQRT(SOM/(ANCB-1.))
   SIGMA=SIGMO/(SQRT(ANCB))
   CALL TEFICH (NBCAR,TFICH,TFICHP)
   SMOYT =SIGMA*TFICH
   EREL=(100.*SMOYT)/RMOY
C  RSUP ET RINF SERVENT A L ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES
   RSUP=RMOY+(TFICH*SIGMO)
   RINF=RMOY-(TFICH*SIGMO)
   IF (IVOIE)204,204,227
204  IVOIE=IVOIE+1
   CALL LIMIN (RM,RSUP,RINF,NINI,NADD,NBCAR)
   GO TO 206
227  PRINT 110
110  FORMAT (6X,6HNUMERO,5X,7HRAPPORT,6X,9HINTENSITE,7X,9HINTENSITE/6X,
   16HDE LA,5X,6HMESURE,11X,3HION,13X,3HION/6X,6HMESURE,13X,6HDE NA2,
   24HBO2+,6X,10H89 NA2BO2+/)
   DO 228 I=NINI,NADD
228  PRINT 111,I,RM(I),BORA8(I),BORA9(I)
111  FORMAT (7X,13,6X,F9.4,6X,F8.1,8X,F8.1)
   PRINT 104
211  CALL THERM2 (RMOY,QBND0,QBT,RT,RN,EREL,REM,ARQUE)
   PUNCH 113,APME,QBT,QBN,QBND0,SC,GLY,AUTRE,RMOY,EREL,CLASS,REM,ARQUE
1E
113  FORMAT (A4,2F8.3,E10.3,4X,2F8.1,E8.3,F8.4,F6.3,F3.1,A3,A2)
203  NINI=NINI+NBCAR
   PRINT 114
114  FORMAT (//)
   PRINT 115
115  FORMAT (15X,7HEEEEEEE,6X,1HN,5X,1HN,7X,5HSSSS,7,2HEEEEEEE,6X,1HN,
   15X,1HM,6X,5HBBBBB,8X,1HL,11X,7HEEEEEEE/15),1HE,12X,2HNN,4X,1HN,6X,
   2HHS,5X,1HS,6X,1HE,12X,2HMM,3X,2HMM,6X,1H3,4X,1HB,7X,1HL,11X,1HE/

```



```

315X,1HE,12X,7HN N N,6X,1HS,12X,1HE,12X,7HM M M M,6X,1HB,4X,1HB,
47X,1HL,11X,1HE)
PRINT 116
116 FORMAT(15X,6HEEEEEEE,7X,7HN N N,7X,5HSSSSSS,7X,6HEEEEEEE,7X,1H1,
12X,4HM M,6X,5HBBBBBB,8X,1HL,11X,6HEEEEEEE/15X,1HL,12X,1HM,3X,2HF N,
212X,1HS,6X,1HE,12X,1HM,5X,1HM,6X,1HF,5X,1HE,6X,1HL,11X,1HE/15X,
21HE,12X,1HN,4X,2HNN,6X,1HS,5X,1HS,6X,1HE,12X,1HM,5X,1HM,6X,1HB,
45X,1HB,6X,1HL,11X,1HE)
PRINT 117
117 FORMAT(15X,7HEEEEEEE,6X,1HN,5X,1HN,7X,5HSSSSSS,7X,7HEEEEEEE,6X,1HM,
15X,1HM,6X,6HBBBBBB,7X,7HLLLLLL,6X,7HEEEEEEE///)
NINI=1
IFIN=0
240 RMESU=0.
234 DO 230 I=NINI,NADD
230 RMESU = RMESU+RM(I)
RMOYE=RMESU/NADD
SOMA=0.
DO 231 I=NINI,NADD
231 SOMA=SOMA+((ABS(RMOYE-RM(I))))**2.)
ADD=NADD
ZIGMO=SQRT(SOMA/(ADD-1.))
ZIGMA=ZIGMO/(SQRT(ADD))
CALL TEFICH(NADD,TFICH,TFICHP)
ZMOYT=ZIGMA*TFICH
ERELT=(100.*ZMOYT)/RMOYE
IF (IFIN)235,235,236
235 RSUPE=RMOYE+(TFICH*ZIGMO)
RINFE=RMOYE-(TFICH*ZIGMO)
MAX=NADD
CALL LIMIN(RM,RSUPE,RINFE,NINI,NADD,MAX)
NADE=ADD
IF (NADE-NADD)236,236,233
233 IFIN=IFIN+1
GO TO 240
236 CALL THERM2(RMOYE,QBND,QBT,RT,RN,ERELT,RE,ARQ)
PUNCH 113,PME,QBT,QBN,QBND,SC,GLY,AUTRE,RMOYE,ERELT,CLASS,RE,ARQ
PRINT 118
118 FORMAT (1H1)
NS=NS-1
IF (NS)237,237,238
237 PRINT 119
119 FORMAT (50X,3HFIN)
CALL EXIT
END
SUBROUTINE TEFICH (NMS,TFICH,TFICHP)
C TFICH = TDE FISCHER POUR 95 POUR CENT DE PROBABILITE
C TFICHP= TDE FISCHER POUR 99 POUR CENT DE PROBABILITE
IF (NMS-30)5,5,6
6 PRINT 513
513 FORMAT(99X,29HNOMBRE DE MESURES SUPERIEUR A,3H 30/99X,9HT DE FISC,
124HHER PRIS POUR 30 MESURES)
GO TO 38
5 IF (NMS-20)4,4,28
4 GO TO (7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26),
1NMS

```



```
7 TFICH=12.706
  TFICHP=63.657
  GO TO 27
8 TFICH=4.303
  TFICHP= 9.925
  GO TO 27
9 TFICH=3.182
  TFICHP= 5.841
  GO TO 27
10 TFICH=2.776
  TFICHP= 4.604
  GO TO 27
11 TFICH=2.571
  TFICHP= 4.032
  GO TO 27
12 TFICH=2.447
  TFICHP= 3.707
  GO TO 27
13 TFICH=2.365
  TFICHP= 3.499
  GO TO 27
14 TFICH=2.306
  TFICHP= 3.355
  GO TO 27
15 TFICH=2.262
  TFICHP= 3.250
  GO TO 27
16 TFICH=2.228
  TFICHP= 3.169
  GO TO 27
17 TFICH=2.201
  TFICHP= 3.106
  GO TO 27
18 TFICH=2.179
  TFICHP= 3.055
  GO TO 27
19 TFICH=2.160
  TFICHP= 3.012
  GO TO 27
20 TFICH=2.145
  TFICHP= 2.977
  GO TO 27
21 TFICH=2.131
  TFICHP= 2.947
  GO TO 27
22 TFICH=2.120
  TFICHP= 2.921
  GO TO 27
23 TFICH=2.110
  TFICHP= 2.898
  GO TO 27
24 TFICH=2.101
```



```

    TFICHP= 2.878
    GO TO 27
25  TFICH=2.093
    TFICHP= 2.861
    GO TO 27
26  TFICH=2.086
    TFICHP= 2.845
    GO TO 27
28  NSU=NMS-20
    GO TO(29,30,31,32,33,34,35,36,37,38),NSU
29  TFICH=2.080
    TFICHP= 2.831
    GO TO 27
30  TFICH=2.074
    TFICHP= 2.819
    GO TO 27
31  TFICH=2.069
    TFICHP= 2.807
    GO TO 27
32  TFICH=2.064
    TFICHP= 2.792
    GO TO 27
33  TFICH=2.060
    TFICHP= 2.787
    GO TO 27
34  TFICH=2.056
    TFICHP= 2.779
    GO TO 27
35  TFICH=2.052
    TFICHP= 2.771
    GO TO 27
36  TFICH=2.048
    TFICHP= 2.763
    GO TO 27
37  TFICH=2.045
    TFICHP= 2.756
    GO TO 27
38  TFICH=2.042
    TFICHP= 2.750
27  RETURN
    END
    SUBROUTINE LIMIN (RM,RSUP,RINF,NINI,NADD,NBCAR)
    DIMENSION RM(500),BORA8(500),BORA9(500)
    NELIM=0
    DO 202 I=NINI,NADD
    IF (RM(I)-RSUP)221,221,222
221 IF (RM(I)-RINF)222,202,202
222 NELIM=NELIM+1
    NADD=NADD-1
    DO 225 J=1,NADD
    RM(J)=RM(J+1)
    BORA8(J)=BORA8(J+1)
225 BORA9(J)=BORA9(J+1)
    NBCAR=NBCAR-1

```



```

202 CONTINUE
    IF (NELIM)227,227,228
228 PRINT 109,NELIM
109 FORMAT (99X,27HNOMBRE DE VALEURS ELIMINEES,2X,13)
227 RETURN
    END
    SUBROUTINE THERM2 (RMES,QBN,QBT,RT,RN,EREL,REM,ARQUE)
    IF(RMES)506,506,507
507 QBN = QBT*((RMES-RT)/(RN-RMES))*((10.*RN+11.)/(10.*RT+11.))
    REREL = (EREL*RMES)/100.
    QBSUP = QBT*(((RMES+REPEL)-RT)/(RN-(RMES+REREL)))*((10.*RN+11.)/(1
    10.*RT+11.))
    QBINF = QBT*(((RMES-REREL)-RT)/(RN-(RMES-REREL)))*((10.*RN+11.)/(1
    10.*RT+11.))
    PRINT 999,      RMES,EREL,QBN,QBSUP,QBINF
999 FORMAT (      5X,15HRAPPORT MESURE ,F6.4/
    16HERREUR,24H RELATIVE SUR LE RAPPORT,2H ,F6.3/5X,28HQUANT. DE BOR
    2E NAT. TROUVEE ,E14.7/5X,29HLIMITE INFERIEURE DE QBN POUR,17H 95/1
    300 DE PROB. ,E14.7/5X,29HLIMITE SUPERIEURE DE QBN POUR,17H 95/100
    4DE PROB. ,E14.7///)
    GO TO 508
506 PRINT 105,      REM,ARQUE
105 FORMAT (      5X,20HRAPPORT MESURE = 0, /
    15X,9HREMARQUE ,A4,A3///)
508 RETURN
    END

```


ANNEXE 3

CALCUL DES MASSES DE BORE NATUREL DOSEES D' APRES LE RAPPORT ISOTOPIQUE MESURE

@JOB,UG510002,LANDRY,4

@EQUIP,1-60

@EQUIP,2-61

@FTN,L,X

PROGRAM THERM2

C DETERMINATION DE LA QUANTITE DE BORE (EN NANOGRAMME) D APRES LE
C RAPPORT ISOTOPIQUE MESURE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

READ 100,NBMES

100 FORMAT (I3)

READ 101,RN,RT

101 FORMAT (2F7.4)

200 READ 102,APME,OBJ,RMES,EREL,REM,ARQUE

102 FORMAT (A4,F8.3,46X,F8.4,F6.3,1X,A4,A3)

IF(RMES)506,506,507

507 QBN = OBJ*((RMES-RT)/(RN-RMES))*((11.*RN+1.)/(11.*RT+1.))

REREL = (EREL*RMES)/1000.

QBSUP = OBJ*((RMES+REREL)-RT)/(RN-(RMES+REREL))*((11.*RN+1.)/(111.*RT+1.))

QBINF = OBJ*((RMES-REREL)-RT)/(RN-(RMES-REREL))*((11.*RN+1.)/(111.*RT+1.))

PRINT 999,APME,RMES,EREL,QBN,QBSUP,QBINF

999 FORMAT (5X,20HNUMERO DE LA MESURE ,A4//5X,15HRAPPORT MESURE ,F8.4/
16HERREUR,24H RELATIVE SUR LE RAPPORT,20H ,F6.3/5X,20HQUANT. DE BORE
2E NAT. TROUVEE ,E14.7/5X,29H LIMITE SUPERIEURE DE QBN POUR,17H 2 SI
3GMA DE RMES ,E14.7/5X,29H LIMITE INFERIEURE DE QBN POUR,17H 2 SIGMA
4 DE RMES ,E14.7///)

GO TO 508

506 PRINT 105,APME,REM,ARQUE

105 FORMAT (5X,21HNUMERO DE LA MESURE ,A4/5X,20HRAPPORT MESURE = , /
15X,9HREMARQUE ,A4,A3///)

508 NBMES = NBMES-1

IF (NBMES)201,201,200

201 PRINT 104

104 FORMAT (//)

PRINT 106

106 FORMAT (35X,3HFIN//)

END

SCOPE

CLDAD

BRUN,3 10,2000

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. MARCANTONATOS, M. Thèse (1967)
2. MARCANTONATOS, M. et MONNIER, D. *Helvetica Chimica Acta* 48, 20, 194 (1965).
3. MONNIER, D. et MARCANTONATOS, M. *Analytica Chimica Acta* 36, 360 (1966).
4. OSBERGHAUS, O. *Z. Physik* 128, 366 (1950).
5. PALMER, G.H., DANCE, D.F. et AITKEN, K.L. *A. E. R. E. GP / R* 1994, 1 (1956).
6. PANCHENKOV, G.M., MOISSEV, V.D. *J. Phys. Chem., Moscow* 30, 1118 (1956).
7. BENTLEY, P.G. *J. Sci. Instr.* 37, 323 (1960)
8. CRAWFORD, R.W., PEARSEN, *US. At. Energy Comm. UCRL -* 6639, 33 (1961).
9. PORTER, R.F., GUPTA, S.K. *J. Chem. Phys.* 36, 2104 (1962).
10. HORTON, J.C. *US. At. Energy Comm. KL* 6057, 4PP (1965).
11. HORTON, J.C. *Conf. Anal. Chem. Nucl. Technol. 9HT, Gatlinburg Tenn.* (1965).
12. HORTON, J.C. *Anal. Chem.* 38, 188 (1966).
13. MELTON, C.E., GILPATRICK, L.U., BALDOCK, R., HAELY, R.M. *Analytical Chemistry* 28, 1049 (1956).
14. BIRKENFELD, HAASE, ZAHN, *Massen spectrometrische Isotopenanalyse*, p. 65 (1962).
15. INGRAHM, M.G. *Physic. Rev.* 70, 653 (1946)
16. OPANSZKYS, MATUD, L., KISS, I. *Magy. Kem. Folyoirat.* 72, 346 (1966)
17. SANZ, H.G., IGLESIAS, J. *Advances in Mass Spectrometry* 3, 591 (1965)
18. ABERNATHEY, R.M. *Phillips Petroleum Co. Contract AT (10 - 1)* 205, (IDO - 14503) (1960)
Abstr. in *Nucl. Sci. Abstr.* 14, 1071 No8437 (1960)
19. WALDRON, J.D. *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon Press London (1959).
20. PALMER, G.H. *J. Nucl. Energy* 7, 1 (1958)
21. SPITZER, E.J. et SITES, J.R. *OAK Ridge National Laboratory ORNL* 3528, VC.4 - Chemistry TID - 4500 (24 th. Ed.)
22. GORIS, P., MORGAN, T.D. et NIELSEN, R.A. *US. Atomic Energy Comm. IDO* 14549 (1961)
23. KOLCIN, A.M., PANCENKOV, G.M., MALACHOV, J.F., et coll. *Kernenergie* 5, 416 (1962)
24. PERIE, M., DEMAY, J., CHEMLA, M. *J. Chem. Phys* 60, 1231 (1963)

25. PERIE, M., DEMAY, J. et CHEMLA, M. *Advances in Mass Spectrometry* 3, 585 (1966).
26. MEMELOVA, L. Y., KUKOVADZE, G. M. et EISHLER, B. V. *At. Energy URSS* 16, 5, 423 (1964).
27. MEMELOVA, L. Y., KUKOVADZE, G. M. et EISHLER, B. V. *J. Nuclear Energy P. A/B Reactor Science and Technology* 19, 2, 132 (1965).
28. MORRISON, G. H. et RUPP, R. L. *Analytical Chemistry* 29, 892 (1957).
29. NEWTON, D. C., SANDERS, J. et TYRELL, A. C. *Analyst* 85, 870 (1960).
30. DEMPSTER, A. J. *Phys. Rev.* 11, 316 (1918).
18, 415 (1921).
20, 631 (1922).
31. LANGMUIR und KINGDON. *Proc. Roy. Soc. Lond.* 107, 61 (1925).
32. VEDENEYEV, V. I., GUAVICH, L. V., KONDRAT'YEV, V. N., MEDYEDEV, V. A. et FRANKEVICH, Y. L. In *Bond Energies Ionisation potentials and Electron Affinities* 15, chez Arnold (1962).
33. DATZ, S. et TAYLOR, E. H. *J. Chem. Phys.* 25, 289 (1956).
34. GORDON, B. M. and FRIEDMAN, L. *Phys. Rev.* 108, 1053 (1957).
35. PALMER, G. H. *Advances in Mass Spectrometry*. Pergamon Press New York. 89 (1959).
36. PALMER, G. H. *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry*. Butterworth & Co. Ltd 156 (1956).
37. BRUNNEE, C. et VOSHAGE, H. *Massen Spectrometrie* chez Thiemig, München. 83 (1964).
38. BUSH, C. F. *A. E. R. E.*, AM 74 (1961).
39. CETEMA. "Spectrométrie de masse en chimie analytique". Commissariat à l'énergie atomique. Dunod. 10 (1969).
40. MAC DOWELL. *Mass Spectrometry*. "Advanced Chemistry". Chez Mc Graw-Hill. 82 (1963).
41. FLEMING, E. H., GHIORSO, A. et CUNNIGHAM, B. B. *Phys. Rev.* 88, 642 (1952).
42. WEIERSHAUSEN, W. *Advances in Mass Spectrometry*. Pergamon Press. 120 (1959).
43. MAC MULLEN, C. C. et THODE, H. G. *Isotope Abundance Measurements and their Application to Chemistry*. In Mc Dowell. "Mass Spectrometry" 375 (1963).
44. BRUNNEE, C. et VOSHAGE, H. *Massen Spectrometrie* 120 (1964).
45. LUKE, C. L. *Anal. Chem.* 27, 1150 (1955).
46. SPICER, G. S. et STRICKLAND, J. D. H. *Anal. Chim. Acta* 18, 523 (1956).
47. PHILIPSON. *Ann.* 251 (1944-1945).
48. OWEN, E. C. *Analyst* 71, 210 (1945).
49. WOJTOWICA, M. et KUBICA, M. *Chem. Anal.* 13(1), 65 (1968).
50. MASATOSHI, M. *Bunseki Kagab.* 12, 120 (1963).

51. GORENC, B., MARSEL, J. et TRAMSEK, G. *Microchim. Acta* 24 (1970).
52. UMLAND, F. et JANSSEN, A. *Z. Analyt. Chem.* 219(1), 121 (1966).
53. CONWAY, E.J. "Microdiffusion Analysis." Crosby. 5ème édition. (1962).
54. DUFAURE de CITRES, J. *Bull. Soc. Chim. France.* 1072 (1969).
55. TURNBULL, A.H. "Surface ionisation technique in Mass Spectrometry." United Kingdom Atomic Energy Authority. Unclassified. A. E. R. E. R.4295. 8 (1963).

TABLE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

Nous n'avons mentionné ici que les symboles fréquemment utilisés dans le texte. Les autres lettres sont définies dans le courant de l'exposé. D'autre part, les unités citées ici sont celles utilisées dans les diverses équations décrites au cours de ce travail.

A	codification du genre d'analyse effectué par spectrométrie de masse sur les cartes perforées servant au stockage des résultats.
A_N^{11}, A_N^{10}	abondances isotopiques relatives de ^{11}B et de ^{10}B naturel généralement exprimées en %.
A_T^{10}, A_T^{11}	abondances isotopiques relatives de ^{10}B et de ^{11}B traceur généralement exprimées en %.
B'	rendement de microdiffusion
B_o	masse initiale de bore à microdiffuser
(B_o)	concentration initiale de bore à microdiffuser
C_{Re}	caractéristique de thermoionisation pour un filament de rhénium et pour un élément donné. ($^{\circ}\text{K}$)
C_W	caractéristique de thermoionisation pour un filament de tungstène et pour un élément donné.
EREL	t.6 % sur RM.
Fd	facteur global de discrimination,
	$Fd = \frac{\text{rapport isotopique vrai}}{\text{rapport isotopique expérimental}}$
GLY	masse de glycérine ayant servi d'activateur pour la thermoionisation du bore, généralement en μg .
g^+, g_o	poids statistiques
HMCB	2-OH, 4-OCH ₃ , 4'-Cl-benzophénone
I	potentiel d'ionisation (eV).
I_a	courant électrique passant à travers un système a. (A).
IF	intensité de fluorescence

I_{sev}	courant d'ions arrivant sur l'anode du multiplicateur d'électrons secondaires du spectromètre de masse.
I_p	courant d'ions arrivant sur la dynode de conversion du multiplicateur d'électrons secondaires du spectromètre de masse. (A)
IH1	courant de chauffage passant dans le filament d'ionisation. (A)
IH2	courant de chauffage passant dans le filament d'évaporation. (A)
i_{10}	intensité de l'ion $m/e = 10$.
i_{88}	intensité de l'ion $m/e = 88$.
i_{89}	intensité de l'ion $m/e = 89$.
k	constante de Boltzmann ($8,6167 \cdot 10^{-5} \text{ eV/}^{\circ}\text{K}$).
k, k', k''	constantes de microdiffusion.
m/e	rapport masse isotopique/nombre de charges électriques.
m_{BN}	masse atomique relative du bore naturel.
m_{BT}	masse atomique relative du bore traceur.
MeOH	méthanol
n^+	nombre d'ions positifs émis par thermoionisation.
nb	nombre de mesures.
n_o	nombre de particules neutres évaporées par thermoionisation.
$^{88}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$	ion métaborate de $m/e = 88$.
$^{89}\text{Na}_2\text{BO}_2^+$	ion métaborate de $m/e = 89$.
P2	puissance du filament d'évaporation.
P1	puissance ($U \cdot I = R \cdot I^2$) du filament d'ionisation.
(P = 95 %)	probabilité égale à 95 %.
QBI	masse de bore impureté.
QBN	masse de bore naturel. (ng)
ΔQBN	limite de précision sur la mesure de QBN pour $\text{QBN} \geq 0,05 \cdot \text{QBT}$, ou erreur faite sur la mesure de QBN pour $\text{QBN} < 0,05 \cdot \text{QBT}$.
QBT	masse de bore traceur. (ng)
r	rendement d'une séparation en général.
R	rapport masse de soude (-glycérine)/masse de traceur.
R_a	résistance d'un système a. (ohms)
RM	rapport isotopique i_{10}/i_{11} d'un mélange de bore naturel et de bore traceur. $\text{RN} \leq \text{RM} \leq \text{RT}$.
RMH	rapport volume de méthanol/volume d'acide sulfurique.
RMi	mesure d'un rapport isotopique i_{10}/i_{11} particulier.
$\overline{\text{RM}}$	rapport isotopique moyen i_{10}/i_{11} , moyenne des différents RMi d'une mesure.
RN	rapport isotopique du bore naturel.
RT	rapport isotopique du bore traceur.

$\overline{\Delta RM}$	différence entre $\overline{RM}$ et $\overline{RM} + \overline{t.\sigma}$ pour une valeur QBN donnée.
ΔRM	différence entre $\overline{RM}$ et $\overline{RM} + t.\overline{\sigma}$ pour une valeur QBN donnée.
r^+, r_o	coefficients de réflexion interne, voir formule de la thermoionisation.
SC	masse d'hydroxyde de sodium ayant servi d'activateur dans la thermoionisation du bore. (ng)
T	température absolue. ($^{\circ}K$)
t	temps. (min).
$\frac{t}{t.\overline{\sigma}}$	t de Student pour un seuil de probabilité de 95 %.
$\overline{t.\sigma}$	moyenne des écarts standard relatifs moyens sur l'ensemble des $\overline{RM}$ dans une courbe $RM = f(QBN)$. $\overline{t.\sigma}$ est calculé pour les RM compris entre les valeurs correspondant à $QBN \geq 0,05.QBT$.
U_a	tension mesurée aux bornes d'un système a.
$u_{(1, 2, 3)}$	intensité du courant d'ions i de $m/e = (1 + 2 + 3)/1$ où 1 représente la masse de l'isotope a, 2, celle de l'isotope b, 3, celle de l'isotope c. (Sous-entendre isotope de l'élément)
V	volume dans lequel se trouve la masse de bore à micro-diffuser, acide sulfurique + méthanol.
X	nombre d'atomes de bore naturel dans un mélange de bore naturel et de traceur.
x	= QBN, masse de bore naturel renfermée dans un mélange qui contient X atomes de bore naturel.
$x = mB/$	masse de bore séparée par microdiffusion.
Y	nombre d'atomes de bore traceur dans un mélange de bore naturel et de bore traceur.
y	= QBT, masse de bore traceur renfermée dans un mélange qui contient Y atomes de bore traceur.
α	probabilité relative d'évaporation sous forme d'ion positif dans le phénomène de la thermoionisation. $= n^+ / n_o$.
β	rendement en ions positifs de la thermoionisation. $= n^+ / (n_o + n^+)$.
ξ	pouvoir d'amplification du multiplicateur d'électrons secondaires du spectromètre de masse.
σ	écart standard pour une valeur.
$\overline{\sigma}$	écart standard de la moyenne.
$\emptyset$	fonction de surface. (eV)

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION
1.1	Bibliographie
1.1.1	Méthode d'ionisation du bore par ionisation par impact d'électrons
1.1.1.1	Composés halogénés du bore
1.1.1.2	Ester triméthylborique
1.1.2	Ionisation du bore par thermoionisation
1.2	Dosage du bore avec séparation à la clef
2	LA THERMOIONISATION ET SON APPLICATION AU BORE
2.1	Description du spectromètre de masse ATLAS CH4
2.1.1	Source
2.1.2	Le multiplicateur d'électrons secondaires et son pouvoir d'amplification
2.2	Principe
2.3	Possibilités théoriques d'application à la thermoionisation
2.4	Considérations théoriques sur la thermoionisation du bore
2.4.1	Composition isotopique de l'ion Na_2BO_2^+ pour le bore naturel
2.4.2	Correction à effectuer à la mesure du rapport i_{88}/i_{89} pour obtenir les abondances isotopiques relatives ^{10}B et ^{11}B
2.4.3	Etalon de l'échelle m/e
2.4.4	Difficultés ou impossibilités pratiques de mesures : interférences avec d'autres éléments
2.5	Etude des filaments de tungstène et de rhénium, conditions d'émission de l'ion métaborate
2.5.1	Etude des filaments et de leurs impuretés
2.5.1.1	Filaments de rhénium
2.5.1.2	Filaments de tungstène
2.5.2	Etude des filaments et de leur capacité de thermoionisation du bore
2.5.2.1	Approche théorique
2.5.2.2	Examen des données expérimentales
2.6	Etude des filaments de W et Re, conditions d'émission

- de l'ion métaborate : phénomènes de discrimination
- 2.6.1 Discrimination due à l'extraction isotopique préférentielle lors de l'utilisation d'un seul filament
- 2.6.2 Discrimination des masses sur le multiplicateur d'électrons secondaires
- 2.6.3 Facteur de discrimination global : Fd

- 3 METHODES DE MESURE ET CALCUL DES RAPPORTS ISOTOPIQUES D'APRES LES SPECTROGRAMMES
 - 3.1 Méthodes de mesure des rapports isotopiques
 - 3.1.1 Mesure idéale
 - 3.1.2 Mesure habituelle du rapport isotopique
 - 3.1.3 Décroissance exponentielle de l'intensité i du courant
 - 3.2 Méthode de calcul des spectres par ordinateur
 - 3.2.1 Introduction
 - 3.2.2 Calcul du rapport mesuré : RM
 - 3.3 Stockage des expériences sur cartes perforées

- 4 LA DILUTION ISOTOPIQUE APPLIQUEE AU CAS DU BORE
 - 4.1 Principe de la dilution isotopique
 - 4.2 Démonstration de l'équation de la dilution isotopique du bore
 - 4.3 Calcul de la quantité x par ordinateur
 - 4.4 Mesures expérimentales des abondances isotopiques du bore naturel et du bore traceur
 - 4.4.1 Bore naturel
 - 4.4.2 Effets de mémoire
 - 4.4.3 Bore traceur
 - 4.4.4 Influence du bore naturel contenu dans la soude caustique et la glycérine sur le rapport isotopique du traceur
 - 4.4.4.1 Description du programme " tri des données "
 - 4.4.4.2 Résultat global
 - 4.5 Dosage des solutions de traceur
 - 4.6 Détermination des limites de sensibilité
 - 4.6.1 Etude des courbes théoriques
 - 4.6.2 Définition des sensibilités
 - 4.6.3 Déterminations expérimentales des limites de sensibilité
 - 4.6.3.1 Détermination de la limite de sensibilité relative pour 347 ng de bore traceur
 - 4.6.3.2 Détermination de la limite de sensibilité relative pour 86,8 ng de bore traceur
 - 4.6.3.3 Détermination de la limite de sensibilité absolue
 - 4.7 Relation entre le rapport mesuré et l'écart standard
 - 4.8 Dosages directs du bore dans la soude caustique et la glycérine

- 4.8.1 Introduction
- 4.8.2 Dosage du bore total dans le mélange équimoléculaire NaOH - glycérine
- 4.8.3 Dosage du bore dans la soude caustique
- 4.8.4 Dosage du bore dans la glycérine
- 4.8.4.1 Emission de l'ion Na_2BO_2 et mode opératoire
- 4.8.4.2 Dosage du bore dans un échantillon de glycérine pro analysi Merck
- 4.8.5 Conclusion

- 5 LA MICRODISTILLATION ISOTHERMIQUE DE L'ACIDE BORIQUE SOUS FORME D'ESTER TRIMETHYLBORIQUE
- 5.1 Introduction
- 5.1.1 Bibliographie des méthodes de séparation
- 5.1.1.1 Séparation par distillation
- 5.1.1.2 Séparation par échangeur d'ions
- 5.1.1.3 Séparation par microdiffusion
- 5.1.2 Conditions générales
- 5.2 Microdiffusion de 100 ng de bore dans des cuves en polystyrol " Falcon "
- 5.2.1 Introduction
- 5.2.2 Courbes d'étalonnage pour le dosage fluorimétrique du bore
- 5.2.2.1 Appareillage optique
- 5.2.2.2 Mode opératoire
- 5.2.2.3 Courbe et dosage du bore dans NaOH
- 5.2.3 Influence du méthanol sur la microdiffusion de 100 ng de bore dans 0,1 ml d'acide sulfurique concentré
- 5.2.3.1 Mode opératoire
- 5.2.3.2 Résultats
- 5.2.4 Influence du volume de l'absorbant et de la masse de NaOH qui s'y trouve
- 5.2.4.1 Influence de la masse de soude sur la microdiffusion du bore
- 5.2.4.2 Influence du volume d'eau de récupération pour une masse de soude constante
- 5.2.4.3 Influence de la nature de l'absorbant sur la microdiffusion
- 5.2.5 HMCB - H_2SO_4 , complexant du bore comme absorbant
- 5.2.6 Cinétique de microdiffusion dans les cuves Falcon
- 5.2.6.1 Cinétique de l'acidification du compartiment central
- 5.2.6.2 Discussion
- 5.2.7 Limite de la séparation
- 5.2.8 Conclusion
- 5.3 Etude de la microdiffusion de masses variables de bore dans des cuves en téflon
- 5.3.1 Description du matériel
- 5.3.1.1 Cuve avec compartiment intérieur de 24 mm de diamètre
- 5.3.1.2 Cuve avec compartiment de 10 mm de diamètre
- 5.3.2 Mode opératoire

- 5.3.2.1 Dosage fluorimétrique après la microdiffusion
- 5.3.2.2 Dosage par spectrométrie de masse après la microdiffusion
- 5.3.3 Influence du volume de la solution de soude du compartiment intérieur sur le rendement de microdiffusion de 50 ng de bore
- 5.3.4 Influence du méthanol sur le comportement de la microdiffusion
- 5.3.5 Cinétique de microdiffusion
- 5.3.6 Détermination de la limite de sensibilité
- 5.4 Etude du dosage fluorimétrique du bore après la séparation par microdiffusion
- 5.4.1 Influence de l'eau et du méthanol sur l'intensité de fluorescence
- 5.4.2 Influence de la glycérine sur l'intensité de fluorescence et courbe d'étalonnage en présence de glycérine
- 5.4.2.1 Remarque sur la pureté de la glycérine
- 5.4.2.2 Influence de la glycérine sur la fluorescence du bore avec HMCB
- 5.4.2.3 Courbe d'étalonnage
- 5.4.3 Concentrations de solutions
- 5.4.3.1 Appareillage
- 5.5 Microdiffusion avec récupération directe du bore distillé sur un filament de thermoionisation
- 5.5.1 Introduction
- 5.5.2 Etude du rendement de microdiffusion pour différentes masses de bore avec des cuves Falcon

6 DOSAGES

- 6.1 Dosage du bore dans la glycérine
- 6.1.1 Dosage après séparation
- 6.1.2 Dosage direct dans quelques lots de glycérine
- 6.2 Dosage du bore dans un acier doux
- 6.2.1 Mise en solution
- 6.2.2 Microdiffusion et dosage

7 CONCLUSION

8 ANNEXES

9 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

10 TABLE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

11 TABLE DES MATIERES

